

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Implementação de um método de análise do desempenho de uma tinta para a captação de formaldeído

Tese de Mestrado

de

Patrícia de Almeida Porfírio

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN - Corporação Industrial do Norte, S. A.



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na CIN: Eng. Hugo Machado



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Fevereiro de 2016

“A vitalidade é demonstrada não apenas pela
persistência mas pela capacidade de começar de novo.”

F. Scott Fitzgerald

Agradecimentos

A realização deste trabalho não seria possível sem a contribuição de algumas pessoas, às quais gostaria de deixar o meu agradecimento.

Ao Centro de I&D do Grupo CIN, na pessoa do Eng.º João Machado, pela oportunidade de desenvolver a minha dissertação de mestrado em ambiente empresarial e por todos os recursos disponibilizados. À Eng.ª Filomena Braga e à Eng.ª Fernanda Oliveira por toda a orientação.

Ao meu orientador na FEUP, Professor Adélio Mendes, pela orientação, disponibilidade e conhecimentos científicos.

Ao meu orientador na CIN, Eng.º Hugo Machado, pela orientação, acompanhamento e conhecimentos sobre tintas.

Ao Eng.º Stefano Araújo, por todo o conhecimento do seu projeto sobre quantificação da captação de formaldeído e acetaldeído por um revestimento, pelo acompanhamento e amizade.

À Dr.ª Gabriela Ventura e à Eng.ª Luísa Carvalho pelos conhecimentos em análise de formaldeído do ar interior.

À Dr.ª Etelvina Veludo pela disponibilidade e conhecimentos em técnicas analíticas. À Química Catarina por toda a ajuda na parte experimental analítica.

À Eng.ª Ana Catarina e à Eng.ª Florisa, aos analistas Manuel e Cristiana pela amizade, pela disponibilidade, paciência e ensinamentos sobre tintas e ensaios de controlo.

Aos meus amigos e colegas de curso Diana, Ana Isabel, Sara, Ana Filipa e Juliana por sempre me apoiarem durante o meu percurso académico. Aos meus amigos de longa data Alexandre, Sofia e Tatiana, por perceberem a minha ausência. Às minhas colegas de estágio Cristiana e Patrícia pelo companheirismo e amizade.

Ao meu pai, por sempre acreditar nas minhas capacidades e na minha realização profissional. À minha mãe, por sempre cuidar de mim, pela minha educação e pelo exemplo enquanto mulher no mundo empresarial. À minha madrinha, por ser a minha segunda mãe e por ser a minha confidente. Ao meu irmão Daniel, por ser o meu segundo pai e por todos os conselhos. Ao meu irmão Afonso, pela cumplicidade e exigência no meu conhecimento. À minha irmã Edna, às minhas avós. Aos meus avós por olharem por mim onde quer que estejam. À minha família por ser a minha força todos os dias.

Resumo

A poluição do ar pode ter consequências diretas na saúde dos seres humanos devido à deposição de partículas nos pulmões e à absorção de produtos químicos inalados. As concentrações de dióxido de azoto, monóxido de carbono, partículas inaláveis, formaldeído e radão são, frequentemente, mais elevadas em interiores do que ao ar livre, sendo o formaldeído particularmente perigoso com propriedades carcinogénicas. Atualmente, os níveis de contaminação do ar interior assumem uma elevada importância do ponto de vista das preocupações de saúde.

Na CIN, a melhoria da qualidade do ar interior é um projeto de investigação contínuo; esta empresa estudou já revestimentos com capacidade de reduzir o teor de formaldeído, acetaldeído e odores em geral no ar interior. No entanto, a validação do método para avaliar o desempenho dum revestimento foi um dos maiores problemas nos estudos anteriores, sendo usados o método do exsicador (JIS A 1460:2001) e o método de análise de gás (EN 717-2:1994), implementados em entidades exteriores à CIN. O desenvolvimento de revestimentos funcionais com capacidade de reter poluentes interiores como o formaldeído exige a implementação de um método analítico fiável. Esta tese responde a este desafio, tendo a CIN solicitado que o método, para além de fiável, fosse também barato, expedito e que usasse apenas equipamentos disponíveis na CIN. Foi um enorme desafio.

A norma ISO 16000-23:2009 descreve o método de caracterização dos revestimentos com capacidade de captação de formaldeído. Após o estudo detalhado da norma, do projeto do equipamento que implementa a norma e do *procurement* dos seus componentes, conclui-se que este não respondia aos objetivos da empresa. Desta forma foi realizada uma procura intensa de métodos alternativos.

O método do *vial* usa uma pequena amostra de revestimento, ca. 0,4 cm², introduzida num *vial* onde é adicionado um pequeno volume de solução aquosa de formaldeído. O método analítico implementado considera a derivatização do formaldeído e sua quantificação usando SPME associado a cromatografia gasosa; este método permite tirar o melhor partido dos recursos disponíveis.

Após implementação do método de caracterização, foi realizada a triagem de três resinas, um aditivo e uma tinta comercial, todos com capacidade de captação de formaldeído. O método provou selecionar a melhor resina, Resina C, de entre as testadas.

Palavras-chave: formaldeído, captadores, ar interior.

Abstract

Air pollution has direct effects on human health due to particle deposition in the lungs and absorption of inhaled chemicals. The concentration of nitrogen dioxide, carbon monoxide, inhalable particles, formaldehyde and radon are often higher indoors than outdoors, being formaldehyde considered as particularly dangerous since its carcinogenic properties. Currently, indoor air pollution levels are of great importance from the standpoint of human health.

At CIN, improving the quality of indoor air is an ongoing research project; this company has studied coatings for reducing formaldehyde, acetaldehyde and odors content from indoor air. However, the availability of a suitable method for evaluating the performance of a coating was the major obstacle in previous studies, which used the desiccator method (JIS A 1460:2001) and the gas analysis method (EN 717-2:1994) implemented in external entities. The development of functional coatings for retaining indoor pollutants such as formaldehyde requires the implementation of a reliable analytic method. This thesis addresses the development of this reliable analytic method that should also be inexpensive, user-friendly and using only analytical equipment actually available at CIN. It was a huge challenge.

ISO 16000-23:2009 describes the procedure for assessing the reduction of formaldehyde by building's materials. After studying in detail this standard, the equipment needed for implementing it was designed and the procurement of the parts performed. At the end, CIN realized that this setup would not respond to their needed and the search for a need quantification processed had just started.

The *vial* method uses a small sample of coating, ca. 0,4 cm², introduced in a *vial* where a small volume of aqueous formaldehyde solution is added. The analytic method implemented considers the formaldehyde derivatization and its quantification using SPME - GC method; this method allows for better use of the available resources at CIN.

After the implementation of the quantification method, it was performed the screening of tree resins, an additive and a commercial paint, all with capacity for formaldehyde abatement. Resin C was concluded to be the best performing one.

Key-words: formaldehyde, indoor air, scavengers.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 1 de Fevereiro de 2016

(Patrícia de Almeida Porfírio)

Índice

Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tabelas	v
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Apresentação da Empresa	2
1.3 Contributos do Trabalho.....	2
1.4 Organização da Tese	3
2 Contexto e Estado da Arte	4
2.1 Principais poluentes do ar interior	4
2.2 Formaldeído.....	5
2.2.1 Principais características	6
2.2.2 Fontes de emissão	7
2.2.3 Riscos para a saúde	8
2.2.4 Concentrações médias encontradas em interiores.....	9
2.2.5 Limites legais	10
2.2.6 Métodos de monitorização	12
2.2.7 Normas legislativas	12
2.2.8 Captadores químicos e naturais	13
3 Descrição Técnica.....	15
3.1 Método de monitorização da concentração de formaldeído.....	15
3.1.1 Método da câmara-teste	15
3.1.2 Método dos <i>vials</i> com derivatização em SPME	19
3.1.2.1 Preparação do ensaio de desempenho.....	20
3.1.2.2 Carga do agente de derivatização na fibra	21
3.1.2.3 Amostragem/derivatização de formaldeído	21
3.1.2.4 Injeção no GC-FID	21
3.2 Ensaios de controlo de uma tinta de interior.....	22
3.2.1 Conceitos básicos sobre tintas	22

3.2.2	Índice de Brancura e de Amarelecimento	23
3.2.3	Opacidade seca	23
3.2.4	Brilho especular	23
3.2.5	Resistência à fissuração para espessuras elevadas.....	23
3.2.6	Resistência de uma película de tinta à amónia e à água líquida	24
3.2.7	Resistência à pegajosidade - <i>Blocking</i>	24
3.3	Características das resinas testadas	24
3.3.1	Resina A - não captadora	25
3.3.2	Resina B.....	25
3.3.3	Resina C.....	25
3.3.4	Resina D.....	25
3.3.5	Aditivo	25
4	Resultados e discussão	26
4.1	Estudo da influência dos parâmetros que afetam o ensaio	26
4.1.1	Método de análise em GC-FID.....	26
4.1.2	Influência da temperatura de vaporização	27
4.1.3	Influência do tempo de vaporização.....	28
4.1.4	Influência da concentração inicial de formaldeído	28
4.1.5	Influência do tempo de carga e do tempo de amostragem.....	30
4.1.6	Influência da concentração de PFBHA no tempo de carga	31
4.1.7	Influência da temperatura no tempo de carga	31
4.1.8	Tempo de amostragem para a completa derivatização de formaldeído	32
4.1.9	Reprodutibilidade	33
4.2	Análise do desempenho de captação de formaldeído.....	33
4.3	Ensaio de controlo das tintas com as resinas a testar	35
5	Conclusões	38
6	Avaliação do trabalho realizado.....	39
6.1	Objetivos Realizados	39
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	39
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	39

6.4	Apreciação final	39
	Referências	40
Anexo 1	Cálculos do dimensionamento da câmara-teste	43
1.1	Dimensionamento da câmara-teste	43
1.2	Cálculos do dimensionamento do borbulhador de água	44
1.3	Cálculos do dimensionamento do borbulhador de solução de formaldeído	45
1.4	Cálculos do dimensionamento do borbulhador de solução de acetaldeído	48
Anexo 2	Cálculos do método dos <i>vials</i> com derivatização em SPME	51
2.1	Cálculo da concentração de PFBHA para derivatização	51
2.2	Cálculo do tempo de amostragem	51
2.3	Cálculo da conversão	52

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Estrutura da molécula de formaldeído [12].</i>	6
<i>Figura 2. Esquema da instalação da câmara-teste.</i>	16
<i>Figura 3. Reação entre PFBHA e formaldeído formando oxima [24].</i>	20
<i>Figura 4. Vial de headspace com película de tinta.</i>	20
<i>Figura 5. Influência do tempo de carga e amostragem.</i>	30
<i>Figura 6. Influência da concentração de PFBHA no tempo de carga.</i>	31
<i>Figura 7. Influência do aquecimento da solução de PFBHA no tempo de carga.</i>	32
<i>Figura 8. Tempo de amostragem para a completa derivatização.</i>	32
<i>Figura 9. Comparação da conversão das resinas testadas.</i>	34

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1. Diretriz para qualidade do ar interior para os principais poluentes [13].</i>	5
<i>Tabela 2. Principais propriedades do formaldeído [10, 14].</i>	7
<i>Tabela 3. Efeitos do formaldeído em humanos após exposição de curta duração [8].</i>	9
<i>Tabela 4. Concentrações de exposição médias a formaldeído [2].</i>	10
<i>Tabela 5. Valores limite recomendados para formaldeído [21].</i>	11
<i>Tabela 6. Condições mantidas da norma ISO 16000-23:2009 [16].</i>	15
<i>Tabela 7. Condições adaptadas da norma ISO 16000-23:2009.</i>	16
<i>Tabela 8. Condições de funcionamento do borbulhador de formaldeído.</i>	18
<i>Tabela 9. Condições de funcionamento do borbulhador com acetaldeído.</i>	19
<i>Tabela 10. Características das resinas testadas [30, 42, 43].</i>	24
<i>Tabela 11. Influência da temperatura de vaporização.</i>	27
<i>Tabela 12. Influência do tempo de vaporização.</i>	28
<i>Tabela 13. Influência da concentração de formaldeído inicial.</i>	29
<i>Tabela 14. Ensaios com diferentes concentrações de formaldeído.</i>	29
<i>Tabela 15. Reprodutibilidade do método.</i>	33
<i>Tabela 16. Conversão das tintas testadas.</i>	34
<i>Tabela 17. Resultados dos ensaios de controlo realizados.</i>	36
<i>Tabela 18. Propriedades da solução de formaldeído, acetaldeído e da água.</i>	43
<i>Tabela 19. Dados dos reagentes do método dos vials com derivatização em SPME.</i>	51

Notação e Glossário

T_v	Temperatura de vaporização	°C
t_v	Tempo de vaporização	min
C_{CH_2O}	Concentração de formaldeído	$\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
t_a	Tempo de amostragem	min
t_c	Tempo de carga	min

Lista de Siglas

CAS	Chemical Abstracts Service
CIN	Corporação Industrial do Norte, S. A.
COV	Composto Orgânico Volátil
DNPH	Dinitrofenilhidrazina
GC-FID	Gas Chromatography - Flame Ionization Detector
GC-MS	Gas Chromatography - Mass Spectrometry
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
I&D	Investigação e Desenvolvimento
IARC	International Agency for Research on Cancer
ISO	International Standard Organization
JIS	Japanese Industrial Standard
NCIN	Norma interna CIN
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHAS	Occupational Health and Safety Assessment Services
PDMS-DVB	Polidimetilsiloxano/Divinilbenzeno
PFBHA	O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil)hidroxilamina
PM ₁₀	Partículas suspensas de diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm
PM _{2,5}	Partículas suspensas de diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm
PTFE	Politetrafluoretileno
QSA	Qualidade Segurança e Ambiente
SPME	Solid-Phase MicroExtraction
STEL	Short-Term Exposure Limit
TMFP	Temperatura mínima de formação de película
TWA	Time-Weighted Average
UV	Ultravioleta
WHO	World Health Organization

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O ar puro é considerado como um requisito básico para a saúde e o bem-estar humano. Para além de um fornecimento regular de comida e água, os seres humanos necessitam, essencialmente, de um fornecimento contínuo de ar puro [1]. Os requisitos de ar e água são, respetivamente, de 10m³ a 20m³ e de 1 L a 2L diários [2]. É um direito humano, fundamental, o acesso livre a ar e água de qualidade aceitável. Reconhecendo esta necessidade de ar limpo, em 1987, o *WHO Regional Office for Europe* publicou a *Air Quality Guideline for Europe* contendo a avaliação dos riscos de saúde de 28 contaminantes do ar. Segundo esta, estudos epidemiológicos evidenciam que na Europa centenas de milhares de mortes prematuras são devidas à poluição do ar [2].

A poluição atmosférica, um dos grandes problemas ecológicos atuais, refere-se a mudanças da atmosfera suscetíveis de causar impacto a nível ambiental ou na saúde humana, através da contaminação por gases, partículas sólidas, líquidos em suspensão, material biológico ou energia [3]. São vários os produtos químicos emitidos para o ar de fontes naturais e de fontes antropogénicas; as quantidades de poluentes emitidos podem chegar a centenas de milhões de toneladas por ano [2]. A poluição do ar natural deriva de várias fontes bióticas e abióticas, tais como incêndios florestais e erupções vulcânicas, entre outras fontes de energia geotérmica. Mais frequentemente, a poluição do ar é causada por uma mistura de poluentes a partir de uma variedade de fontes difusas, tais como o tráfego e o aquecimento [2].

O impacto da poluição do ar é vasto e, nos seres humanos, a deposição de partículas nos pulmões e a absorção de produtos químicos inalados podem ter consequências diretas na saúde. Os poluentes do ar livre exterior podem penetrar no ambiente interior, como habitações, locais de trabalho, zonas comerciais e de lazer, e afetar a saúde humana [2].

A poluição de interiores, em geral, e a exposição ocupacional, em particular, também contribuem substancialmente para a exposição humana global a poluentes. As concentrações de dióxido de azoto, monóxido de carbono, partículas inaláveis, formaldeído e radão são, frequentemente, mais elevadas em interiores do que ao ar livre, sendo que formaldeído é considerado como cancerígeno humano por várias agências e organizações incluindo a *International Agency for Research on Cancer* [4].

De modo a ir ao encontro da exigência dos consumidores relativamente à qualidade do ar interior, tornou-se necessário o estudo de um revestimento para a sua melhoria. Neste caso de estudo o revestimento é uma tinta para interiores, sendo que, tinta é definida pela norma

ISO 4618:2014 como um material de revestimento pigmentado que, quando aplicado a um substrato, forma uma película seca opaca com funções de proteção, decoração ou com propriedades técnicas específicas [5].

Na CIN, a melhoria da qualidade do ar interior é um projeto de investigação contínua em que já foram estudados alguns revestimentos com capacidade de reduzir o teor de formaldeído, acetaldeído e os odores em geral no ar interior. No entanto, a validação do método experimental para avaliar o desempenho do revestimento foi um dos maiores problemas nas investigações anteriores, sendo estudados métodos como o método do exsicador (JIS A 1460:2001) e o método de análise de gás (EN 717-2:1994), recorrendo a instalações exteriores. O próximo passo seria a implementação de um método analítico de quantificação de captação nas instalações da CIN. Inicialmente estudou-se a norma ISO 16000-23:2009, método preciso que quantifica a captação de formaldeído a partir do revestimento, concluindo-se que era um método que não correspondia às necessidades na empresa. O projeto prosseguiu com o estudo de métodos alternativos tais como o método dos *vials*. Este método foi modificado com derivatização do formaldeído em SPME seguido de análise em GC-FID e implementado para a análise da captação de formaldeído por uma tinta de interiores.

1.2 Apresentação da Empresa

A presente tese de mestrado foi desenvolvida, em âmbito empresarial, na CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A., situada na Maia, na Avenida de Dom Mendo.

A CIN é uma empresa fabricante de tintas e vernizes que atua em diversos segmentos de mercado - decorativos, indústria, anti corrosão e acessórios, sendo líder em Portugal desde 1992 e ibérica desde 1995 [6].

A empresa foi fundada em 1917, sendo, atualmente, constituída por 7 fábricas na Europa e em África, 3 centros I&D, mais de 100 lojas próprias e com mais de 1000 colaboradores em todo o mundo. A CIN tem tripla certificação QSA: ISO 9001, ISO 14001 e OHSAS 18001 [6].

O Grupo detém marcas como CIN, Sotinco, NITIN e Barnices Valentine, complementando a sua oferta estabelecendo ligações a nível internacional - Harpo, Preiss-Daimler FibreGlass AB e Tambour Limited - e com parceiros em África, América do Sul e Ásia [6].

1.3 Contributos do Trabalho

O projeto vai ao encontro das exigências de conforto e saúde dos consumidores, tendo como objetivo global a implementação no mercado de um produto inovador capaz de melhorar a qualidade do ar interior.

A CIN tem vindo a investir no programa de investigação contínua de revestimentos para melhoria da qualidade do ar interior. Ao ter implementado um método de análise da quantificação da captação de formaldeído por uma tinta, ter provado a sua reprodutibilidade e feito a sua validação, facilitei a triagem de tintas promissoras para posterior análise em laboratório certificado, levando a uma redução monetária em ensaios oficiais.

1.4 Organização da Tese

A presente tese de mestrado encontra-se dividida em 6 secções. No Capítulo I - “Introdução” é feito o enquadramento do projeto, uma breve apresentação da empresa e uma referência aos contributos do trabalho e à organização da tese.

No Capítulo II - “Contexto e Estado da Arte” é apresentado o problema e feito o respetivo enquadramento. É feita uma referência aos principais poluentes do ar interior; e são apresentadas algumas características do formaldeído, incluindo os métodos de quantificação e alguns compostos captadores. Como complemento a este capítulo, no Capítulo III - “Descrição Técnica” é explicado o método de monitorização da concentração e da derivatização do formaldeído; são explicados os conceitos básicos de uma tinta, assim como os ensaios de controlo de uma tinta de interior; por fim são apresentadas as características das resinas testadas.

No Capítulo IV - “Resultados e Discussão” são apresentados os resultados obtidos quer dos métodos de quantificação quer dos ensaios de controlo das tintas testadas e respetivas análises de captação de formaldeído.

No Capítulo V - “Conclusões” são descritas as principais conclusões e resultados de interesse do projeto.

No final são listadas as “Referências Bibliográficas” de suporte ao projeto e, em forma de complemento, são apresentados alguns Anexos com os cálculos efetuados durante o projeto.

2 Contexto e Estado da Arte

Esta secção está dividida em 3 subsecções. São referidos primeiro os principais poluentes do ar interior. De seguida é feita uma análise detalhada do formaldeído, referindo as fontes de emissão, principais características, riscos para a saúde, concentrações médias encontradas, limites legais, métodos de monitorização, normas legislativas, captadores naturais e captadores químicos.

2.1 Principais poluentes do ar interior

O ar puro é considerado como um requisito básico para a saúde e o bem-estar humano. A *World Health Organization* considera como principais poluentes do ar interior benzeno (emitido por materiais de construção e móveis, por sistemas de aquecimento, por solventes armazenados e por várias atividades humanas); monóxido de carbono (proveniente de fontes de combustão como cozinhar e de sistemas de aquecimento); formaldeído (resultante de processos de combustão, de materiais de construção, etc); naftaleno (emitido por repelentes de traças e por desinfetantes); dióxido de azoto (proveniente de fumo de tabaco, de sistemas de queima de gás, de madeira e de carvão como fogões, fornos, aquecedores e lareiras); hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (provenientes de atividades como cozinhar, de sistemas de aquecimento doméstico com fogões de combustível e lareiras, da queima de incenso e velas); radão (emitido por materiais de construção e produzido pelo decaimento do rádio no solo subjacente a uma habitação, entrando no seu interior através de fendas e fraturas); tricloroetileno e tetracloroetileno (encontrados em fontes de água potável altamente contaminadas, levando à exposição através de tomar banho e usar máquina de lavar roupa e louça) [13].

Para além destes, a Agência Portuguesa do Ambiente considera também as partículas $PM_{2,5}$ e PM_{10} [7]. Esta classificação teve em conta a informação existente, a disponibilidade de dados toxicológicos e epidemiológicos e os níveis de exposição que causam preocupações de saúde [13]. Na Tabela 1 são apresentados os resultados críticos para cada poluente que levaram a que fossem criadas diretrizes.

Tabela 1. Diretriz para qualidade do ar interior para os principais poluentes [13].

Poluente	Resultados críticos para definição diretriz
Benzeno	Leucemia mieloide aguda
	Genotoxicidade
Monóxido de Carbono	Aumento dos sintomas de doença isquêmica de coração por exposição aguda
Formaldeído	Irritação sensorial
	Carcinogenicidade
Naftaleno	Lesões respiratórias que levam a inflamação e malignidade em estudos em animais
Dióxido de azoto	Sintomas respiratórios, bronco constrição, aumento da reatividade bronquial, inflamação das vias respiratórias e diminuição da imunidade humana, levando ao aumento da suscetibilidade a infecções respiratórias
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	Cancro de pulmão
Radão	Cancro de pulmão
	Evidências sugestivas de uma associação a outros tipos de cancros, em particular leucemia e cancros nas vias extratorácicas
Tricloroetileno	Carcinogenicidade (fígado, rim, ducto biliar e linfoma não <i>Hodgkin</i>), com pressuposto de genotoxicidade
Tetracloroetileno	Efeitos nos rins

O formaldeído é um dos poluentes mais preocupantes, na medida em que os resultados de testes em habitações europeias mostraram concentrações deste poluente muito acima do recomendado [8].

2.2 Formaldeído

A *Environmental Protection Agency* (EPA), dos Estados Unidos, classificou os problemas de Qualidade do Ar Interior (QAI) como um dos principais riscos para a saúde pública, sendo o formaldeído um dos principais poluentes. A *International Agency of Research on Cancer*

(IARC) classificou o formaldeído como cancerígeno, sendo mais facilmente detetada a sua ação irritante sobre os olhos e sobre o sistema respiratório [8].

As características das habitações influenciam fortemente as concentrações de formaldeído em interiores. Tanto a taxa de ventilação, a decoração, como a estação do ano (o aumento da temperatura e da humidade promovem a volatilização do formaldeído) são fatores que afetam, diretamente, a qualidade do ar interior [8].

2.2.1 Principais características

O formaldeído (CH_2O) é um dos aldeídos mais simples, encontrando-se sob a forma gasosa em condições ambientais [10]. Também conhecido como formalina, óxido de metileno ou oximetileno e/ou aldeído fórmico, é um gás incolor com odor forte [10]. Este composto é inflamável e a sua elevada volatilidade deve-se à elevada pressão de vapor e reatividade resultante da existência de uma ligação dupla entre o átomo de carbono e o átomo de oxigénio [10], Figura 1.

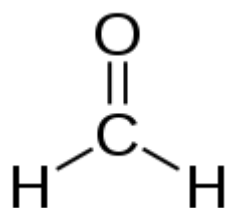


Figura 1. Estrutura da molécula de formaldeído [12].

O formaldeído é solúvel em água, etanol e éter dietílico e é usado em solução ou na forma polimerizada, como paraformaldeído. Em condições atmosféricas é foto-oxidado instantaneamente a dióxido de carbono. Reage rapidamente com substâncias vestigiais e poluentes presentes no ar, levando a que o seu tempo de meia-vida em ambiente urbano seja curto, sob a influência de luz solar [13].

Normalmente, o formaldeído é obtido comercialmente em forma de solução aquosa com 30 % a 50 % de concentração, em fração volúmica, e estabilizado em metanol [13]. A Tabela 2 apresenta as principais propriedades do formaldeído.

Tabela 2. Principais propriedades do formaldeído [10, 14].

Nome IUPAC	Metanal
Número CAS	50-00-0
Massa molecular	30,03 g·mol ⁻¹
Densidade relativa de vapor	1,03 - 1,07 (ar = 1)
Ponto de fusão	-92 °C a 1 atm -15 °C a 37 % (%v/v) (15 % metanol)
Ponto de ebulição	-19,5 °C a 1 atm 98 °C a 37 % (%v/v) (15 % metanol)
Solubilidade em água	400 g·L ⁻¹ a 20 °C
Pressão de vapor	5,19 x 10 ⁵ Pa a 25 °C
Ponto de inflamação	50 °C a 37 % (%v/v) (15 % metanol) 85 °C a 37 % (%v/v) (sem metanol)
Temperatura de autoignição	430 °C a 37 % (%v/v) (sem metanol)
Limite de inflamabilidade no ar	< 7 % e > 73 % em volume

2.2.2 Fontes de emissão

O formaldeído é formado naturalmente na troposfera durante a oxidação de hidrocarbonetos. No ambiente natural, é um intermediário no ciclo do metano, com baixas concentrações de fundo, sendo um dos compostos voláteis formados em fases iniciais da decomposição de resíduos de plantas no solo [8]. É libertado por inúmeras fontes naturais, como por exemplo, a combustão de biomassa, em incêndios florestais e por vulcões. As fontes antropogénicas incluem as fontes diretas, como emissões industriais e queima de combustíveis nos motores de explosão interna. No entanto, o formaldeído é também produzido industrialmente em todo o mundo para uso no fabrico de resinas, como desinfetante ou como conservante em produtos de consumo [13].

Em interiores, as fontes de emissão podem resultar de processos de combustão como fumar e cozinhar ou da queima de velas e incenso. No entanto, as principais fontes de formaldeído em ambientes interiores incluem mobiliário e produtos de madeira, que contenham resinas à base de formaldeído; materiais de isolamento, que contenham resinas de ureia-formaldeído; têxteis; produtos *do-it-yourself*, como tintas, papéis de parede, colas, adesivos e vernizes; produtos de limpeza doméstica, como detergentes, desinfetantes, amaciadores, produtos de

carpetes e de calçado; cosméticos, como sabonetes líquidos, shampoos, esmaltes e endurecedores de unhas; equipamentos eletrônicos, incluindo computadores e fotocopiadoras; e outros itens de consumo, tais como inseticidas e produtos de papel [13].

2.2.3 Riscos para a saúde

Em 1995, a IARC classificou o formaldeído como um composto carcinogénico para humanos e teratogénico por produzir efeitos na reprodução para humanos e em algumas espécies de animais, demonstrado em estudos experimentais [4]. Em 2006, a IARC concluiu que existiam evidências suficientes relativas à carcinogenicidade do formaldeído, classificando-o como carcinogénico para humanos - Grupo 1 [9].

A *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA) afirma que este composto foi avaliado pelo grupo de avaliação de carcinogenicidade da *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH), sendo considerado como suspeito de causar cancro em humanos. Também a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) considera que o formaldeído é um agente suspeito de causar cancro em humanos. O *Fourth Annual Report on Carcinogens*, de 1984, considerou que o formaldeído é um agente cancerígeno para ratos por via oral, a $1170 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, por via dérmica, a $350 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e por via inalatória a 15ppm por 6 horas [4].

Devido à sua solubilidade, o formaldeído é rapidamente absorvido no trato respiratório e gastrointestinal, sendo aí metabolizado. Mais de 90 % do formaldeído inalado é absorvido e rapidamente metabolizado para formiato no trato respiratório superior. No entanto, cerca de 22% a 42% pode ser removido pelo fluxo de mucosa nasal. No trato intestinal, o formaldeído é absorvido rápida e quase completamente. Pode também penetrar na pele humana, induzindo dermatite alérgica em humanos, sendo esta absorção cutânea muito leve [13].

Os efeitos da inalação de formaldeído em humanos incluem o odor, que pode causar desconforto, irritação sensorial dos olhos e vias respiratórias superiores, efeitos pulmonares, como reações alérgicas e asma, e eczema [13].

A Tabela 3 enuncia os efeitos do formaldeído, na saúde da população em geral, em função da concentração e do tempo de exposição.

Tabela 3. Efeitos do formaldeído em humanos após exposição de curta duração [8].

Concentração (mg·m ⁻³)	Tempo (exposição de curta duração)	Efeitos na saúde na população em geral
0,03	Exposição repetida	Limiar de detecção de odor (10%) ^a
0,18		Limiar de detecção de odor (50%) ^a
0,6		Limiar de detecção de odor (90%) ^a
0,1 - 3,1	Exposição única e repetida	Limiar de irritação de nariz e garganta
0,6 - 1,2		Limiar de irritação dos olhos
0,5 - 2	3 - 5 h	Diminuição da taxa de fluxo da mucosa nasal
2,4	40min em 2 dias sucessivos	Dor de cabeça pós-exposição (acima de 24h)
2,5 - 3,7	Não especificado	Sensação ardente nos olhos e nariz
3,7	Exposição única e repetida	Diminuição do funcionamento pulmonar
5 - 6,2	30min	Tolerável durante 30min com lacrimação
12 - 25	Não especificado	Forte lacrimação, durante 1 h
37 - 60		Edema pulmonar, pneumonia, perigo de vida
60 - 125		Morte

^a Frequência de efeito na população

2.2.4 Concentrações médias encontradas em interiores

A Tabela 4 resume o estudo das concentrações de exposição médias a formaldeído em função da contribuição de diferentes ambientes atmosféricos. Este estudo teve em conta que um adulto respira, em média, 20 m³ de ar por dia e que as pessoas passam entre 60 % a 70 % do seu tempo em casa, 25% no trabalho e 10% no exterior [13].

Tabela 4. Concentrações de exposição médias a formaldeído [2].

Fonte	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Exposição ($\text{mg}\cdot\text{dia}^{-1}$)
Ar ambiente (10% do tempo; $2\text{m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$)	0,001 - 0,02	0,002 - 0,04
Ar Interior		
Habitação (65% do tempo; $10\text{m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$)		
Convencional	0,03 - 0,06	0,3 - 0,6
Casa móvel	0,1	1,0
Fumo de tabaco ambiental	0,05 - 0,35	0,5 - 3,5
Local de trabalho (25% do tempo; $8\text{m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$)		
Sem exposição ocupacional ^a	0,03 - 0,06	0,2 - 0,5
Com exposição ocupacional	1,0	8,0
Fumo de tabaco ambiental	0,05 - 0,35	0,4 - 2,8
Fumadores (20 cigarros $\cdot\text{dia}^{-1}$)	60 - 130	0,9 - 2,0 ^b

^a Assumindo uma concentração de formaldeído normal em edifícios convencionais

^b Quantidade total de formaldeído no fumo de 20 cigarros

Assumindo uma exposição normal no local de trabalho similar à exposição em casa, é possível admitir que a exposição diária a formaldeído, resultante da respiração, é cerca de $1\text{mg}\cdot\text{dia}^{-1}$, com algumas exposições superiores a $2\text{mg}\cdot\text{dia}^{-1}$ e um máximo de cerca de $8\text{mg}\cdot\text{dia}^{-1}$ [13].

2.2.5 Limites legais

Com o intuito de prevenir a exposição de seres humanos a ambientes interiores com elevados níveis de concentração de formaldeído, diversas Organizações e Países estabeleceram valores limite recomendados consoante o período de tempo de exposição. A análise é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Valores limite recomendados para formaldeído [21].

País ou Organização	Ano de Referência	TWA - 8 horas (mg·m⁻³)	STEL - 15 minutos (mg·m⁻³)
Áustria	2011	0,60	0,60
Bélgica	2014	-	0,38
Dinamarca	2011	0,40	0,40
Finlândia	2012	0,37	1,20
França	2012	0,60	1,20
Alemanha	2006	0,37	0,74
Hungria	2000	0,6	0,6
Irlanda	2011	2,5	2,5
Letónia	-	0,5	-
Noruega	2011	0,60	1,20
Polónia	2002	0,5	1
Espanha	2010	-	0,37
Suécia	2011	0,37	0,74
Holanda	2007	0,15	0,5
Reino Unido	2011	2,5	2,5
Austrália	2011	1,2	2,5
Canadá	2010	-	3
China	-	-	0,5
Japão	2015	0,12	-
Nova Zelândia	2013	0,6	-
Singapura	-	-	0,37
Coreia do Sul	-	0,75	1,5
Suíça	2015	0,37	0,74
NIOSH	2007	0,02	0,13
OSHA	2006	0,94	2,5

Em Portugal, o limite de exposição recomendado está de acordo com limite para a Europa segundo a Organização Mundial de Saúde, sendo de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [14].

2.2.6 Métodos de monitorização

O formaldeído é, normalmente, medido através de monitores portáteis de leitura direta em ppm ou por amostragem com tubos de passivação seguido de análise em laboratório [7].

No método que recorre a amostradores de passivação/difusão, o formaldeído é o primeiro composto a ser recolhido no meio adsorvente, com posterior análise química para determinar a concentração. Neste processo, o formaldeído reage com uma substância química adsorvida, a dinitrofenilhidrazina (DNPH), numa matriz sólida ou líquida, dando origem a uma nova substância colorada, sendo posteriormente analisado por absorção em espectrofotometria ou por cromatografia líquida com deteção em ultravioleta (UV). Este método tem boa sensibilidade para níveis de concentrações em frações molares de ppb, sendo os amostradores passivos de fácil manuseamento e o período de amostragem com duração desde algumas horas até 7 dias [7].

O monitor eletroquímico é um analisador ativo de leitura direta. Neste método, o formaldeído reage electroquimicamente no eléctrodo específico para os aldeídos, gerando uma corrente elétrica proporcional à sua concentração. A recolha do ar é feita continuamente através de uma pequena bomba interna do monitor. As principais vantagens da utilização dos monitores eletroquímicos são a sua rapidez de resposta, a simplicidade de funcionamento, a capacidade de medição contínua e a sua portabilidade [7].

2.2.7 Normas legislativas

Existem normas publicadas para quantificar a captação dos compostos químicos por revestimentos, das quais se destacam a norma JC/T-1074:2008 e a norma ISO 16000-23:2009, que especificam e descrevem métodos laboratoriais para a realização de ensaios.

A norma JC/T-1074:2008 descreve o processo experimental para a monitorização da diminuição da concentração de determinados COV's no ar interior de uma câmara-teste, através de revestimentos captadores. Esta norma tem como princípio a contaminação do ar interior da câmara-teste através da injeção de um volume de líquido do composto ($2,75 \mu\text{L}$ a $3,25 \mu\text{L}$) para o interior da mesma [15].

A norma ISO 16000-23:2009 refere um procedimento semelhante à norma JC/T-1074:2008, diferindo no processo de contaminação do ar interior da câmara-teste. Esta é feita através de uma corrente de ar à entrada em contacto com uma solução líquida de formaldeído. A norma ISO 16000-23:2009 faz referência à norma ISO 16000-3:2011, que descreve os procedimentos experimentais, para quantificação analítica da captação dos compostos químicos através dos

revestimentos. A concentração de formaldeído no ar interior é avaliada por recolha de amostras de ar à entrada e à saída da câmara-teste [16, 17].

Para além dos métodos especificados, existem também certas normas que podem ser adaptadas para cumprir o objetivo desejado. A norma JIS A 1460:2001, correntemente conhecida como Método do Exsicador, é um exemplo destes métodos. Esta norma refere métodos de ensaio para determinar a concentração de formaldeído gasoso emitido por painéis derivados de madeira [18]. A adaptação necessária consiste em contaminar o ambiente de um exsicador hermeticamente fechado, inserindo um volume líquido de formaldeído, num recipiente de vidro aberto, no interior do exsicador [14].

2.2.8 Captadores químicos e naturais

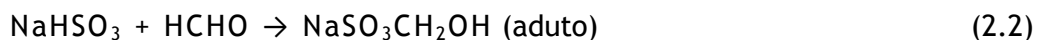
Compostos contendo aminas primárias ou secundárias, ureia, fosfato de amónia monobásico e dibásico, bissulfito de amónio, metabissulfito de sódio e bórax são compostos químicos que têm vindo a ser estudados como captadores de formaldeído em madeiras [11].

O composto mais utilizado como redutor do teor de formaldeído, na indústria da madeira e têxtil, é a ureia, devido ao seu baixo custo. Contudo, a ureia tem como desvantagens a reemissão de formaldeído, por hidrólise, e o facto de penalizar as propriedades físico-mecânicas, em especial o índice de brancura e o inchamento em espessura, devido à sua higroscopicidade [11].

O uso de metabissulfito de sódio tem sido estudado como captador de formaldeído em aglomerados produzidos com resinas de ureia-formaldeído e melamina-formaldeído. A reação do metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) com água (H_2O) forma bissulfito de sódio (NaHSO_3) [19, 20], Equação 2.1.



O formaldeído (CH_2O) reage com o bissulfito de sódio formando um aduto bissulfito ($\text{NaSO}_3\text{CH}_2\text{OH}$) [19, 20], Equação 2.2.



Quando neutralizado com hidróxido de sódio (NaOH), o bissulfito de sódio forma sulfito de sódio (Na_2SO_3) [19, 20], Equação 2.3.



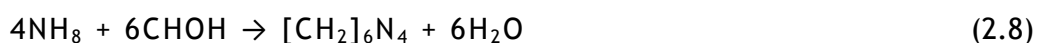
O sulfito de sódio reage com o formaldeído formando aduto de bissulfito de sódio-formaldeído ($\text{NaSO}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e hidróxido de sódio [19, 20], Equação 2.4.



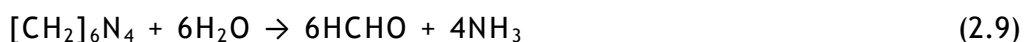
Quando aplicado em derivados de madeira, o bissulfito de amônio (NH_4HSO_3) atua como captador de formaldeído devido à reação entre o ião amônia (NH_4^+) e o ião sódio (HSO_3^-) existente nas resinas formando um aduto de bissulfito de sódio-formaldeído ($\text{NaSO}_3\text{CH}_2\text{O}$) [19, 20], Equações 2.5 e 2.6.



Contudo, este captador tem como desvantagem a produção de amoníaco, Equação 2.7, que reagindo com o formaldeído produz hexamina [19, 20], Equação 2.8.



A hexamina, em ambientes húmidos e a temperatura elevada, decompõe-se emitindo formaldeído [19, 20], Equação 2.9.



Estudos comprovam que o metabissulfito de sódio, no estado sólido, apresenta maior capacidade de captação de formaldeído que o bissulfito de sódio, em solução e neutralizado com hidróxido de sódio, que a ureia e que o bissulfito de amônio. No entanto apresenta como maior problema a libertação de dióxido de enxofre [11, 20].

A pozolana, os taninos e o carvão ativado são alguns dos compostos de origem natural que têm vindo a ser estudados como captadores de formaldeído. A pozolana é o material mais antigo aplicado na construção em conjunto com a cal. É uma mistura homogénea constituída, essencialmente, por óxido de alumínio e dióxido de silício. Os taninos são polifenóis de origem vegetal, com capacidade de reduzir a emissão de formaldeído, por materiais com ureia-formaldeído na sua constituição [11].

O carvão ativado é largamente usado na eliminação de compostos orgânicos voláteis e tem sido provada a sua eficiência. Contudo, a sua aplicação alargada é limitada pela sua sensibilidade a elevadas temperaturas, dificultando a regeneração e a deficiência do bloqueio dos poros e a higroscopicidade, ou seja, a sua qualidade para absorver a humidade do ar, de forma a estabelecer um equilíbrio com o meio ambiente [19].

3 Descrição Técnica

Neste capítulo é explicado o método de monitorização da concentração de formaldeído segundo a norma ISO 16000-23:2009 e do método alternativo da derivatização de formaldeído, é feita uma breve referência à composição das tintas e aos ensaios de controlo realizados. Finalmente são referidas as características das resinas testadas.

3.1 Método de monitorização da concentração de formaldeído

Inicialmente começou-se pelo estudo do método da câmara-teste, que revelou como principal desvantagem da sua implementação a longa duração dos ensaios. Posto isto, seguiu-se o estudo do método dos *vials*, concluindo-se que só seria possível a sua implementação na CIN com uma adaptação, nomeadamente a pré concentração do formaldeído por derivatização em SPME. Neste capítulo são explicados os estudos para a implementação de ambos os métodos.

3.1.1 Método da câmara-teste

A câmara-teste foi projetada segundo a norma ISO 16000-23:2009, tendo em conta as condições disponíveis na CIN, nomeadamente o espaço que a câmara-teste poderia ocupar. Foi definido que a instalação seria colocada no interior de uma *hotte*, de modo a evitar a emissão de formaldeído para o ar do laboratório, e que deveria ocupar até metade desta, para garantir o seu funcionamento para outros fins. A Tabela 6 apresenta as condições da norma que foram possíveis manter.

Tabela 6. Condições mantidas da norma ISO 16000-23:2009 [16].

Temperatura	23 °C ± 2 °C
Humidade Relativa	50 % ± 5 %
Concentração de fundo por COV	< 2 µg·m ⁻³
Concentração de fundo total de COV's	< 20 µg·m ⁻³
Coeficiente de transferência de massa	15 m·h ⁻¹ ± 3 m·h ⁻¹
Taxa de renovação de ar	0,50 h ⁻¹ ± 0,05 h ⁻¹
Concentração de formaldeído no ar fornecido à câmara	0,1 mg·m ⁻³ ^a
Fator de carga do produto	0,38 m ² ·m ⁻³
Tempo de residência	120 min

^a Concentração segundo a diretriz da WHO

Os cálculos necessários para o dimensionamento da câmara-teste e para as adaptações às condições da norma ISO 16000-23:2009 são apresentados no Anexo 1.1.

Os intervalos de tempo para medição da concentração de formaldeído na câmara-teste: 24 h \pm 2 h, 72 h \pm 6 h, 168 h \pm 14 h, 14 dias \pm 1 dia e 28 dias \pm 2 dias foram, também, mantidos segundo a norma ISO 16000-23:2009 [16].

A Tabela 7 apresenta as condições de funcionamento que tiveram de ser adaptadas de acordo com as condições de instalação disponíveis.

Tabela 7. Condições adaptadas da norma ISO 16000-23:2009.

Volume da câmara-teste	125 L (adaptado de 400 L)
Área superficial do espécime de ensaio	0,047 m ² (adaptado de 0,15 m ²)
Caudal de ar na entrada da câmara-teste	1,04 L·min ⁻¹ (adaptado de 3,33 L·min ⁻¹)

A Figura 2 apresenta um esquema da instalação da câmara-teste. Esta foi projetada e dimensionada tendo em conta as características das Tabelas 6 e 7 e tendo em conta os equipamentos disponíveis no mercado.

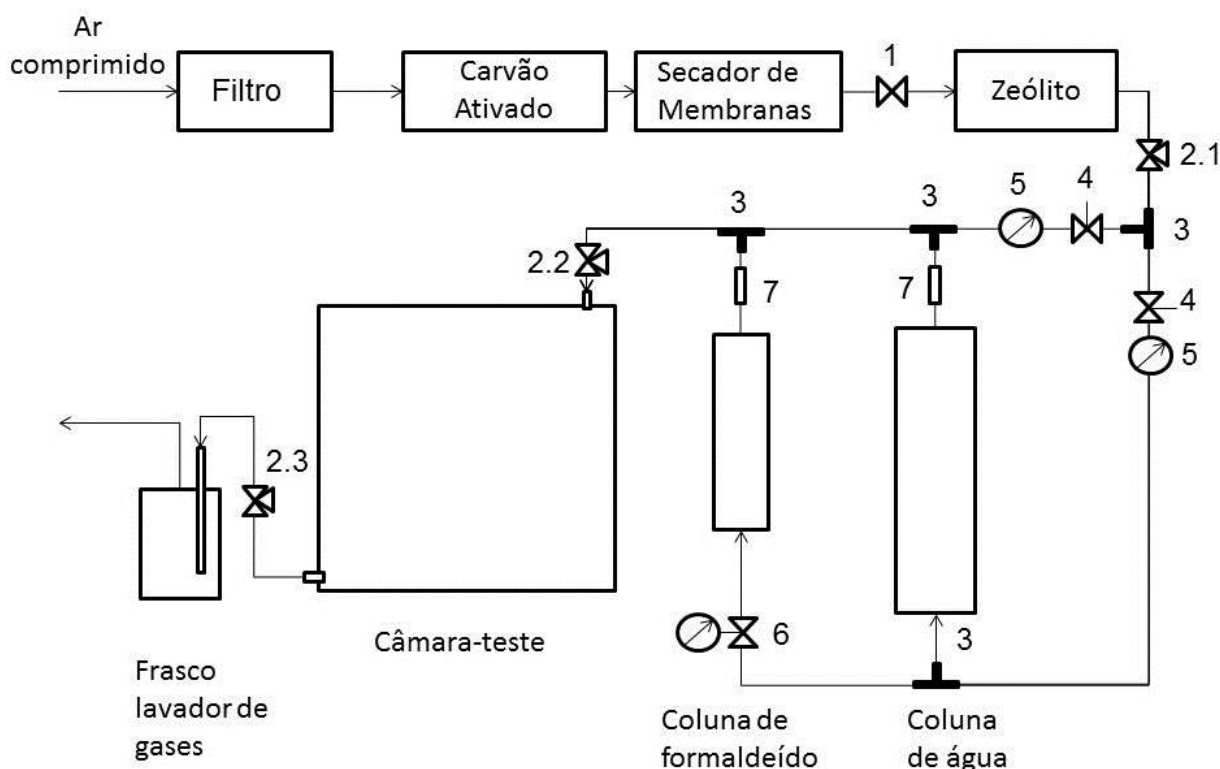


Figura 2. Esquema da instalação da câmara-teste.

Legenda: 1 - Válvula de corte; 2 - Válvula de 3 vias para amostragem de ar; 3 - Conector em T para ligação de tubos; 4 - Válvula reguladora de caudal; 5 - Medidor de caudal; 6 - Controlador de caudal com display de visualização; 7 - Válvula de retenção.

O ar fornecido à instalação provinha de um compressor da CIN, podendo estar contaminado de impurezas e óleos. Deste modo, foi imprescindível estudar o processo de purificação de ar. Tal processo consistiu na passagem do ar por um filtro de retenção de óleos, seguido de um filtro de carvão ativado, para retirar a maior parte das impurezas e diminuir a concentração de fundo de COV's, um secador de membranas, para garantir ar seco e, por fim, uma coluna de zeólito, para garantir que não era excedida a concentração de COV's de acordo com a norma ISO 16000-23:2009. Sendo este um modelo apenas teórico, projetado de acordo com as informações fornecidas pelos fornecedores de filtros, e não tendo a garantia necessária de que o ar estaria de acordo com as especificações pretendidas, seria necessário analisar o ar antes de montar a restante instalação. A válvula de 3 vias 2.1 tem como finalidade a amostragem de ar este efeito. A terceira via da válvula é conectada a um tubo de PTFE e este a um tubo de *Tenax*, próprio para a análise de COV's no ar e a análise seria feita em laboratório externo. Dependendo do resultado dos testes, seria necessário adaptar a instalação, nomeadamente tipo e número de filtros, de forma a garantir o fornecimento de ar com concentração de fundo de COV's total e por COV inferior a $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respetivamente. Posto isto, proceder-se-ia à montagem dos restantes equipamentos da instalação.

O ar proveniente dos filtros tinha dois fins: por um lado alimentar as colunas de água e de solução de formaldeído; por outro lado, fazer o acerto de humidade necessário. A corrente de saída do borbulhador de solução de formaldeído garantia a concentração de formaldeído pretendida na câmara-teste. O acerto de humidade era feito através da corrente de saída do borbulhador de água, à qual se juntava a corrente de ar proveniente dos filtros com igual caudal, garantindo uma humidade teórica de 50%. Os níveis de humidade pretendidos seriam garantidos por regulação do caudal de ar, em função do valor de humidade medido no interior da câmara-teste. Posteriormente, esta corrente ligava-se à saída do borbulhador de solução de formaldeído antes da alimentação à câmara-teste, garantindo, também, a concentração de formaldeído pretendida.

O cálculo mais complexo do dimensionamento da instalação da câmara-teste foi o dimensionamento dos borbulhadores de água e de solução de formaldeído, cálculos nos Anexos 1.2 e 1.3, respetivamente. No entanto, por motivos de confidencialidade optou-se por não revelar as dimensões finais do borbulhador de solução de formaldeído.

Os borbulhadores foram dimensionados de acordo com as condições de funcionamento pretendidas pela norma ISO 16000-23:2009. Para regular o caudal de ar no borbulhador de água colocaram-se a válvula reguladora de caudal 4 e o medidor de caudal 5 antes dos borbulhadores. Para regular o caudal de ar no borbulhador de solução de formaldeído colocou-se o controlador de caudal 6 antes do borbulhador de solução de formaldeído. O

controlador de caudal 6 é um controlador específico para caudais de ar muito baixos, necessário nesta instalação. Por motivos de confidencialidade optou-se por não revelar os valores obtidos para os caudais de funcionamento. A Tabela 8 apresenta as condições de funcionamento do borbulhador de solução de formaldeído.

Tabela 8. Condições de funcionamento do borbulhador de formaldeído.

Caudal ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Concentração de formaldeído na câmara ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Mínimo	0,05
Desejável	0,10
Máximo	2,30

Na corrente de saída de cada borbulhador colocou-se uma válvula de retenção para impedir que o ar retornasse aos borbulhadores.

Imediatamente antes da alimentação à câmara-teste colocou-se uma válvula de três vias 2.2 na corrente. A terceira via da válvula era conectada a um tubo de PTFE e este a um cartucho contendo sílica gel revestida com DNPH, fazendo a amostragem para determinar a concentração exata de formaldeído que entra na câmara-teste. Realizou-se o mesmo procedimento na corrente de saída da câmara-teste. Depois da amostragem de ar nos cartuchos de DNPH, estes eram eluídos com acetonitrilo e analisados em HPLC, de acordo com a norma ISO 16000-3:2009. Como os caudais de entrada e saída da câmara-teste estavam dentro da gama exigida por esta norma para a amostragem, não foi necessário incluir uma bomba de amostragem no orçamento. Com os valores das concentrações medidas é possível calcular a fração de captação e a taxa de remoção de formaldeído pela tinta, segundo a norma ISO 16000-3:2011.

De modo a diminuir a concentração de formaldeído emitida para a *hotte* colocou-se um frasco lavador de gases para fazer passar a corrente de saída da câmara-teste.

Dado que não foi possível realizar o estudo do comportamento das bolhas em função do disco de borbulhamento em tempo útil, admitiu-se que o tamanho dos poros não influenciava significativamente o arraste de solução e, em consequência, a concentração de formaldeído na câmara-teste. Para o dimensionamento dos borbulhadores, foi também admitido um comportamento de gás ideal para a solução de formaldeído. Posto isto, era de esperar que algumas das condições referidas teriam de sofrer pequenos ajustes pós-montagem.

Tendo em conta que em projetos futuros se pretende analisar o desempenho de uma tinta quanto à captação de outros compostos, como o acetaldeído, efetuaram-se os cálculos necessários para garantir que era possível adaptar as condições de funcionamento do borbulhador de formaldeído para o ensaio com acetaldeído, Anexo 1.4. Novamente, por

motivos de confidencialidade, optou-se por não revelar os valores obtidos para os caudais de funcionamento.

As condições de funcionamento do borbulhador com solução de acetaldeído são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Condições de funcionamento do borbulhador com acetaldeído.

Caudal ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	Concentração de acetaldeído na câmara ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Mínimo	0,08
Desejável	0,20
Máximo	4,09

As condições apresentadas permitem concluir que é possível analisar a fração de captação e a taxa de remoção de formaldeído e de acetaldeído, por uma tinta, de acordo com a norma ISO 16000-23:2009.

3.1.2 Método dos *vials* com derivatização em SPME

O método dos *vials* com derivatização em SPME é a junção do método dos *vials* com o método de derivatização. Segundo o método dos *vials*, o *vial* é contaminado com formaldeído por injeção e um dado volume líquido, equivalente a uma concentração de $0,15 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de formaldeído num *vial* de 22 mL, sendo analisado ao final de 48 h em GC-MS. No entanto, dado a coluna não ser adequada, os testes foram realizados com análise em GC-FID, e de modo a aumentar o número de testes em tempo útil, forçou-se a vaporização de formaldeído, por aquecimento, no início de cada ensaio [36].

O método de derivatização de formaldeído tem como base a *Solid Phase MicroExtraction* (SPME). Esta é uma técnica de preparação de amostras, isenta de solvente, que integra a extração e concentração de compostos voláteis e não voláteis de líquidos ou *headspace* numa fibra de sílica fundida revestida por um polímero, um sólido adsorvente ou uma combinação dos dois, numa única etapa de extração [22].

Uma forma rápida e fiável de quantificar aldeídos e cetonas no ar ambiente é a derivatização com O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil)hidroxilamina (PFBHA) seguida de análise em GC-FID. O PFBHA reage quantitativamente mesmo com aldeídos alifáticos conjugados, formando um derivado, a oxima, que não se decompõe a elevadas temperaturas [23]. A Figura 3 exemplifica a reação entre o agente de derivatização, PFBHA, e o formaldeído para formar a oxima, que ocorre na fibra de SPME, sendo a oxima facilmente resolvida por cromatografia gasosa [23, 24].

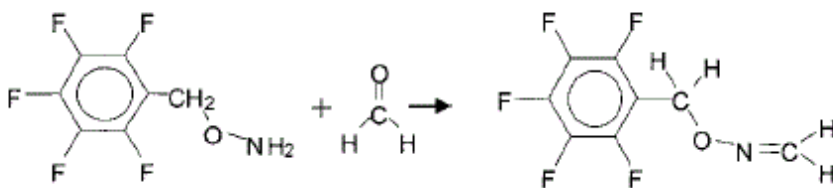


Figura 3. Reação entre PFBHA e formaldeído formando oxima [24].

A micro extração em fase sólida (SPME) com derivatização de PFBHA na fibra tem sido aplicada para monitorização ambiental de aldeídos e cetonas. O revestimento de fibra com maior afinidade para as aminas e que melhor retém os derivados de oxima é o Polidimetilsiloxano/ Divinilbenzeno (PDMS-DVB). O procedimento consiste em saturar a fibra no reagente de derivatização em *headspace* e expô-la à amostra, novamente em *headspace*, ou ao ar para análise *Time Weighted Average* (TWA - exposição média no local de trabalho a qualquer contaminante ou agente perigoso usando uma base de 8 horas por dia ou 40 horas por semana de trabalho) [23].

O método dos *vials* com derivatização em SPME está dividido em 4 fases: preparação do ensaio de desempenho, carga do agente de derivatização na fibra, amostragem/derivatização de formaldeído e injeção no GC-FID. O processo é exemplificado na Figura 4.



Figura 4. Vial de headspace com película de tinta.

3.1.2.1 Preparação do ensaio de desempenho

A área de tinta a testar, $0,4\text{cm}^2$ foi calculada tendo em conta uma divisão típica de $3\text{m} \times 4\text{m} \times 2,5\text{m}$, o que leva a uma razão entre a superfície de área pintada e o volume de ar de $1,6\text{m}^{-1}$. O *vial* é contaminado com formaldeído por injeção e um dado volume de solução de formaldeído.

3.1.2.2 Carga do agente de derivatização na fibra

O agente de derivatização, PFBHA, é carregado na fibra SPME usando extração *headspace* imediatamente antes da amostragem de formaldeído, de acordo a Equação 3.1.



Onde S é a superfície de sorvente disponível para a carga e k_1 e k_{-1} são as velocidades de adsorção e dessorção de PFBHA do revestimento da fibra [24].

3.1.2.3 Amostragem/derivatização de formaldeído

Durante a amostragem, o formaldeído reage com o agente de derivatização formando uma oxima formaldeído-PFBHA muito estável [24], de acordo com a Equação 3.2.



Onde k^* é a velocidade de reação entre o formaldeído no ar e o PFBHA sorvido. Este processo é controlado por uma cinética de primeira ordem [24], Equação 3.3.

$$v = C_{\text{HCHO}} \cdot k^* \quad (3.3)$$

Onde v é a velocidade de formação da oxima ($\text{ng} \cdot \text{s}^{-1}$), C_{HCHO} é a concentração de formaldeído no ar ($\text{ppbv} \cdot \text{s}$) e k^* é a constante de velocidade de primeira ordem aparente ($\text{ng} \cdot \text{ppbv}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Assim, a análise quantitativa de uma concentração de formaldeído desconhecida é possível quando k^* é estabelecido experimentalmente e a quantidade de agente derivatizante consumido é desprezável, ou seja, para tempos de amostragem curtos [24]. Segundo Martos *et al.* (1998), a constante de velocidade de primeira ordem aparente k^* , dada pela Equação 3.3, assume um valor de $0,0030 \text{ ng} \cdot \text{ppbv}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C [25].

3.1.2.4 Injeção no GC-FID

A quantidade de oxima formada na fibra é proporcional à concentração de formaldeído no ar, sendo analisada GC com *Flame Ionization Detector* (FID). Depois da injeção no FID, dá-se a dessorção da oxima [24], de acordo com a Equação 3.3.



Onde k_3 é a velocidade de dessorção de oxima, que ocorre significativamente apenas no interior do injetor GC aquecido [24].

Koziel *et al.* (2001) concluíram experimentalmente que $k_1 \gg k_{-1}$, ou seja, a velocidade de dessorção de PFBHA é desprezável. A velocidade de adsorção de formaldeído em locais da superfície não ocupados (k_2) é, também, desprezável dado que o revestimento está saturado e todos os locais são ocupados por PFBHA. A reação entre o formaldeído e o PFBHA é favorecida por tempos de amostragem curtos, para concentrações elevadas, e tempos e

amostragem longos, para concentrações baixas. Por conseguinte, apenas uma pequena parte do PFBHA disponível é consumido, sendo produzida uma massa detetável de oxima. A velocidade de difusão de formaldeído em relação ao sorvente é desprezável quando comparada com a constante de velocidade de reação, k^* , que controla o processo de amostragem. O consumo de PFBHA tem um efeito desprezável sobre a velocidade global da reação. Posto isto, o processo de derivatização na fibra é controlado pela cinética de primeira ordem, onde a velocidade global da reação depende da concentração de formaldeído no ar [24].

3.2 Ensaios de controlo de uma tinta de interior

As tintas e os vernizes não têm formulações únicas, encontrando-se estas em constante transformação de modo a acompanhar a diversidade dos materiais a revestir e a corresponder à maior exigência por parte do consumidor final [26]. Segundo a norma ISO 4618:2014, tinta é material de revestimento pigmentado que, quando aplicado a um substrato, forma uma película seca opaca com propriedades de proteção, decoração ou técnica específica [5].

3.2.1 Conceitos básicos sobre tintas

As tintas líquidas são sistemas dispersos constituídos por uma fase sólida (pigmentos e cargas) distribuída numa fase líquida (ligantes, aditivos e solventes).

Segundo a norma ISO 4618:2014, pigmentos são corantes constituídos por partículas, insolúveis no meio de aplicação, como por exemplo num material de revestimento ou plástico [5].

As cargas são substâncias que, sob a forma de partículas finas (de fraco poder de cobertura) insolúveis nos veículos, têm como finalidade modificar algumas propriedades das tintas, tais como o preço, permeabilidade da película, resistência química, brilho, sedimentação, resistência à abrasão, comportamento anticorrosivo e viscosidade [27].

O ligante, ou veículo fixo (não volátil), que é constituído por materiais poliméricos, podendo ser constituído por uma ou mais resinas em solução (solventes orgânicos), ou por resinas em dispersão aquosa, sendo que a resina é responsável pela aglutinação das partículas sólidas e pela formação da película seca [26].

A norma ISO 4618:2014 define um aditivo como qualquer substância adicionada em pequenas quantidades a um material de revestimento para melhorar ou modificar uma ou mais propriedades [5].

Os solventes são líquidos voláteis nas condições normais de secagem, capazes de dissolver o veículo fixo de tintas e vernizes, e diluentes são líquidos voláteis, parcial ou totalmente

miscíveis com o veículo, que reduzem a viscosidade quando adicionados a uma tinta, ou verniz, durante o processo de fabrico, ou no momento da aplicação [27].

Nas tintas para superfícies interiores, as resinas mais utilizadas são as vinílicas, acrílicas e estireno-acrílicas. As resinas vinílicas são polímeros obtidos por copolimerização de acetato de vinilo com diferentes monómeros, como o versatato de vinilo (VeoVa), o acrilato de butilo e o di-butil maleato. As resinas acrílicas são polímeros formados pela polimerização de monómeros acrílicos e metacrílicos. As resinas estireno-acrílicas resultam da copolimerização do estireno com estes monómeros [26].

Os primeiros ensaios de controlo às tintas com as resinas a testar tiveram como finalidade a análise das resinas, ou seja, perceber o seu comportamento nas tintas, em comparação com uma tinta com uma resina não captadora. Para tal, foram realizados ensaios de controlo como o índice de brancura (WI) e de amarelecimento (YI), opacidade seca, brilho a 60° e 85°, resistência à amónia, resistência à água líquida, resistência à fissuração a espessura elevada e resistência ao Blocking (pegajosidade).

3.2.2 Índice de Brancura e de Amarelecimento

Os índices de brancura (WI) e de amarelecimento (YI) foram determinados segundo a norma ASTM E313 [26].

3.2.3 Opacidade seca

A opacidade seca, determinada segundo a norma NP 2402, é a razão de contraste apresentada por uma película de tinta branca ou de cor clara, seca à temperatura ambiente e aplicada com uma espessura de película húmida aproximadamente uniforme sobre um fundo metade negro e metade branco [28].

3.2.4 Brilho especular

O brilho especular, determinado segundo a norma NP EN ISO 2813, é a razão do fluxo luminoso refletido por um objeto na direção especular, para uma fonte e ângulo recetor especificados pelo fluxo luminoso, refletido por um vidro com um índice de refração de 1,567 na direção especular. Foram analisadas as geometrias de 60° e de 85° [26].

3.2.5 Resistência à fissuração para espessuras elevadas

A resistência à fissuração para espessuras elevadas, determinada segundo a norma NP 4378, é um ensaio com a finalidade de avaliar o aparecimento de fissuração de uma película de tinta quando aplicada com espessuras elevadas. Segundo a mesma norma, o requisito mínimo para uma película de tinta ser considerada resistente à fissuração para espessuras elevadas é não apresentar fissuração para uma espessura seca inferior a 200 µm [29].

3.2.6 Resistência de uma película de tinta à amónia e à água líquida

A avaliação da resistência de uma película de tinta à amónia e à água líquida foram determinadas segundo uma norma interna. Este é um método de ensaio que permite determinar a resistência de uma película à sua degradação por contato com uma solução aquosa de amónia e por água líquida [30].

3.2.7 Resistência à pegajosidade - *Blocking*

A avaliação da resistência à pegajosidade de uma película de tinta (*Blocking*), determinada segundo uma norma interna, tem como objetivo a avaliação da tendência de uma superfície pintada apresentar uma pegajosidade indesejável [31].

3.3 Características das resinas testadas

Por motivos de confidencialidade optou-se por não referir o nome comercial das resinas e do aditivo. Assim, estes vão ser referidos como Resina A - não captadora, Resina B, Resina C, Resina D (captadoras) e Aditivo (captador).

As formulações das tintas com as resinas captadoras partiram da formulação da tinta com a resina não captadora, Resina A, sendo esta sujeita a todos os ensaios de controlo para termos de comparação. O Aditivo foi adicionado em pós adição à tinta com a Resina A - não captadora, em quantidades de 5 % e 10 %. Na Tabela 10 são apresentados a natureza do ligante, os valores do teor de sólidos e da temperatura mínima de formação de película (TMFP) para as diferentes resinas testadas.

Tabela 10. Características das resinas testadas [30, 42, 43].

Resina	Natureza do ligante	Teor de sólidos (%)	TMFP (°C)
A - não captadora	PVA - VeoVa	50 - 52	16
B	Estireno-Acrílica	47,5 - 48,5	4
C	Acrílica	45 ± 1	30
D	Alquídica	50 ± 1	5

A Temperatura Mínima de Formação de Película (TMFP) corresponde à temperatura acima da qual se forma uma película homogénea sem fissuração nem farinação [26].

Embora as formulações das tintas com resinas captadoras tenham como base a formulação da tinta com a resina não captadora, estas tiveram de ser adaptadas em função do seu teor de sólidos.

3.3.1 Resina A - não captadora

A Resina A é especialmente indicada para a produção de tintas para interior e exterior, com excelente resistência à água, à alcalinidade e à intempérie. Esta resina destaca-se pelo seu poder ligante excepcionalmente elevado, sendo também adequada para o fabrico de tintas acetinadas, conferindo elevada resistência ao empilhamento [34].

3.3.2 Resina B

O fornecedor não refere qual o mecanismo de captação da resina, refere apenas que a Resina B é um ligante estireno-acrílico aquoso, concebido para a formulação de tintas que possam contribuir para a redução da concentração de formaldeído, e outros aldeídos, presentes na atmosfera interior [36].

O fornecedor afirma que foi demonstrado que a absorção de formaldeído é um processo irreversível e que a reação química entre o polímero e o formaldeído não emite qualquer componente perigoso [36].

3.3.3 Resina C

A Resina C é uma resina aquosa acrílica com dispersão fina aniónica. Esta resina é um ligante para primários pigmentados e para tintas com capacidade de absorção de formaldeído [32].

3.3.4 Resina D

A Resina D é uma emulsão aniónica/não iónica de copolímeros alquídicos. A sua aplicação é direcionada especificamente para tintas de parede interior com capacidade de melhoria da qualidade do ar interior, absorvendo formaldeído e outros aldeídos. O fornecedor apenas refere que o ligante reage química e irreversivelmente com o formaldeído, libertando vapor de água [33].

3.3.5 Aditivo

O Aditivo é um captador de formaldeído especialmente desenhado para reduzir a sua concentração em sistemas aquosos. Segundo o fornecedor, é usado em conjunto com resinas que contêm formaldeído, conseguindo reduzir o teor de formaldeído residual até 30 % [24]. O Aditivo é capaz de reduzir o formaldeído livre, e o odor, durante o processo e armazenamento do produto final. Outra forma de usar o Aditivo é pulverizando-o sobre painéis de madeira e, neste caso, pode reduzir a emissão de formaldeído até 90%.

O nível de dosagem, quando pulverizado é de $20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ a $40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ e quando incorporado em sistemas aquosos é de cerca de 10% a 15% da resina que emite formaldeído [24].

4 Resultados e discussão

Como supra referido, optou-se por implementar o método dos *vials* com derivatização em SPME para análise de formaldeído. Este é baseado em dois métodos distintos: no método dos *vials* e no método de derivatização em SPME, sendo necessário adaptar as condições de ambos os métodos de modo a garantir o funcionamento nas condições pretendidas.

Na primeira parte deste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos testes referentes ao estudo da influência dos parâmetros que pudessem afetar o ensaio. Parâmetros como a influência do tempo e temperatura de vaporização, da concentração inicial de formaldeído, do tempo e temperatura de carga, do tempo de amostragem, da concentração de PFBHA. Numa segunda parte é apresentado o estudo do tempo de amostragem para a completa derivatização de formaldeído e a respetiva reprodutibilidade do método. Por fim, são apresentados os resultados do desempenho das tintas para a captação de formaldeído e os resultados dos ensaios de controlo realizados.

4.1 Estudo da influência dos parâmetros que afetam o ensaio

Segundo o método dos *vials*, a quantificação da captação de formaldeído é feita ao final de 48 h com análise em GC-MS. No entanto, de modo a tirar o melhor partido dos equipamentos disponíveis, os testes foram realizados com análise em GC-FID. Por motivos de confidencialidade optou-se por não revelar as condições finais de ensaio do método dos *vials* com derivatização em SPME.

De acordo com o método de derivatização em SPME e com a reação de derivatização, a concentração de agente de derivatização necessário para reagir com o formaldeído no *vial* de ensaio é de $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com um tempo de carga na fibra de 2 minutos, cálculo no Anexo 2.1.

Tendo em conta a velocidade de formação de oxima, segundo o método de derivatização em SPME, e a concentração de formaldeído no *vial* de ensaio, o tempo de amostragem necessário é de 1 minuto e 30 segundos, cálculo no Anexo 2.2.

O ensaio realizado nas condições segundo ambos os métodos revelou que a quantidade de oxima formada não era suficiente para a sua análise. Como tal, optou-se por realizar os testes seguintes com concentrações superiores, começando com uma concentração de formaldeído de $1500\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e uma concentração de PFBHA de $150\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.1.1 Método de análise em GC-FID

Previamente ao teste das condições de funcionamento, foi necessário criar um método no GC-FID. No que diz respeito às condições de operação para a análise de oxima, a temperatura do

forno foi programada a 45 °C, mantida por 2 minutos, seguida de uma rampa de 30 °C·min⁻¹ até 250 °C e mantida durante 4 minutos. O injetor de septo programável foi definido a 210 °C e o detetor a 270 °C. O gás de arraste usado foi o hidrogénio, de elevada pureza, a 14 psi. As condições de temperatura referidas foram adaptadas do método de derivatização em SPME, tendo em conta os limites de temperatura do forno, do detetor e da coluna do GC-FID utilizado. Foi também criado um método para a limpeza da fibra, realizada após cada ensaio, em que a temperatura do forno foi programada para 250 °C durante 30 minutos, condição de limpeza referida pelo fornecedor da própria fibra.

4.1.2 Influência da temperatura de vaporização

Numa primeira fase de testes estudou-se a influência da temperatura de vaporização, ou seja, qual a temperatura necessária para garantir que todo o formaldeído, presente no *vial* de ensaio, passasse para a fase gasosa. Estes ensaios foram realizados com um tempo de vaporização de formaldeído de 2 horas, uma concentração de PFBHA de 150 mg·L⁻¹, um tempo de carga de 2 minutos, uma concentração de formaldeído de 1500 µg·mL⁻¹ e um tempo de amostragem de 1 minuto e 30 segundos.

Foram testadas as temperaturas de T_v e de 105 °C, com T_v inferior a 105 °C, dado serem as temperaturas usadas nas estufas disponíveis para a realização destes ensaios, não sendo alteradas para não interferir com os ensaios para as quais são utilizadas diariamente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Influência da temperatura de vaporização.

Ensaio	Temperatura de vaporização (°C)	Área de pico (µV·s)
1	105	5715
2	105	4938
3	T_v	6337
4	T_v	6392

Analisando os resultados da Tabela 11 concluiu-se que o mais adequado seria usar a estufa a T_v para a vaporização de formaldeído, uma vez que a 105 °C a área de pico diminuiu consideravelmente do Ensaio 1 para o Ensaio 2. A diferença entre estes dois ensaios foi o tempo de análise, ou seja, o Ensaio 1 foi analisado assim que saiu da estufa, enquanto o Ensaio 2 foi analisado cerca de 1 hora depois. Esta análise levou a suspeitar que a esta temperatura a tampa do *vial* sofreu dilatação, provocando fuga de formaldeído ao longo do tempo.

A área de pico resultante destes ensaios foi relativamente elevada, levando a que se reduzisse a concentração de formaldeído, e consequentemente de agente de derivatização, nos ensaios seguintes.

4.1.3 Influência do tempo de vaporização

De seguida estudou-se a influência do tempo de vaporização, ou seja, quanto tempo o *vial* deveria ficar na estufa para garantir que todo o formaldeído passasse para a fase gasosa. Estes ensaios foram realizados com uma temperatura de vaporização de T_v , uma concentração de PFBHA de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, uma concentração de formaldeído de $30 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, mantendo-se os tempos de carga e amostragem dos ensaios anteriores. Foram realizados ensaios com tempo de vaporização de 2, t_{v1} e t_{v2} , com t_{v1} e t_{v2} superiores a 2 horas e t_{v2} superior a t_{v1} . A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 12. Influência do tempo de vaporização.

Ensaio	Tempo de vaporização (h)	Área de pico ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)
1	2	808,0
2	t_{v1}	872,3
3	t_{v2}	837,1

Por simples análise da Tabela 12 concluiu-se que ao fim de t_{v1} horas a T_v °C todo o formaldeído injetado no *vial* se encontra na fase gasosa.

4.1.4 Influência da concentração inicial de formaldeído

O passo seguinte foi estudar as alterações no comportamento da tinta para a captação, quando se colocava o *vial* na estufa a T_v durante t_{v1} horas, expondo a tinta à máxima concentração de formaldeído no início do ensaio.

Com fins comparativos, realizaram-se ensaios em que se deixou que o formaldeído evaporasse lentamente ao longo do tempo, 3 dias a 30 °C, estando a tinta exposta a concentrações de formaldeído menores e relativamente constantes. Os *vials* de ensaio foram contaminados com um volume de solução de formaldeído equivalente a uma concentração no ar de $150 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Para a carga usaram-se 2 mL de uma solução de PFBHA com concentração de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mantendo-se os tempos de carga, 2 minutos, e de amostragem, 1 minuto e 30 segundos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Influência da concentração de formaldeído inicial.

Ensaio	Condições de ensaio	Área de pico ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	Conversão (%)
1	T_v ; t_{v1}	872,3	
2	3 dias a 30°C	370,8	62,2
3	T_v ; t_{v1} + 3 dias a 30°C	228,7	76,7

Da análise da Tabela 13 concluiu-se que ao garantir a concentração máxima de formaldeído no início do ensaio o tempo de conversão diminui. A conversão foi calculada tendo em conta a área de pico do Ensaio1, *vial* só com contaminação, e a área de pico obtida a cada ensaio, permitindo a comparação entre os dois ensaios relativamente à conversão obtida.

A diferença de conversão entre o Ensaio 2 e o Ensaio 3 levou a concluir que o facto de se realizar a vaporização de formaldeído, garantindo a concentração máxima no início do ensaio, acelera o processo de conversão, diminuindo o tempo total de ensaio. Assim, os ensaios seguintes fossem realizados com a vaporização inicial de formaldeído.

Os ensaios realizados no estudo da influência da concentração inicial de formaldeído revelaram picos cromatográficos com áreas de oxima significativas. Posto isto, realizaram-se ensaios com concentrações de formaldeído inferiores, dado que se pretende que esta seja o mais baixa possível. As condições de carga e de amostragem foram mantidas relativamente aos ensaios anteriores. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Ensaio com diferentes concentrações de formaldeído.

Ensaio	Conc. CH_2O ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Área de tinta (mm^2)	Área de pico ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	Conversão (%)
1	60	s/	822,3	67,80
2		40	264,8	
3	30	s/	820,1	63,00
4		40	303,5	
5	12	s/	506,2	43,81
6		40	284,4	

Da análise da Tabela 14 concluiu-se que, mesmo que quanto mais baixa a concentração de formaldeído usada para contaminação mais baixa a gama de conversão obtida, é possível trabalhar com condições de formaldeído inferiores. Posto isto, os ensaios que se seguiram foram testados com uma concentração de formaldeído de $30\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

4.1.5 Influência do tempo de carga e do tempo de amostragem

De modo a perceber se as condições de ensaio calculadas, segundo a bibliografia, eram as mais adequadas, decidiu-se testar a influência do tempo de carga e do tempo de amostragem, em que se foi aumentando os tempos ao longo dos ensaios. Inicialmente manteve-se uma concentração de formaldeído de $30\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e uma concentração de PFBHA de $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados dos ensaios realizados são expressos no gráfico da Figura 5.

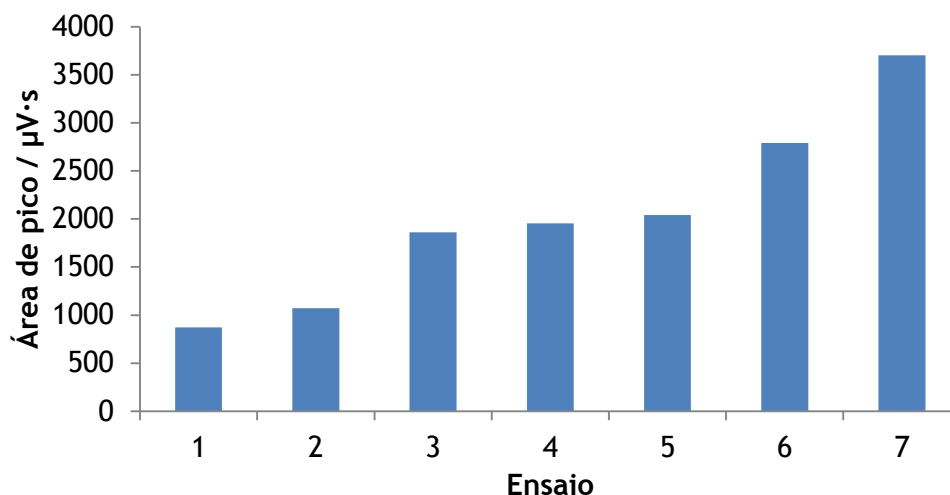


Figura 5. Influência do tempo de carga e amostragem.

Da análise do gráfico anterior concluiu-se que com o aumento dos tempos de amostragem a área de pico aumenta significativamente. Estes resultados provaram que os tempos de carga e amostragem usados inicialmente, segundo a bibliografia, não são os adequados para as condições do método. Esta conclusão indica que nos ensaios anteriores, o tempo de carga não era suficiente para saturar a fibra e que o tempo de amostragem não era suficiente para todo o formaldeído reagir com o PFBHA.

Nesta fase, tornou-se essencial encontrar os tempos de carga e de amostragem indicados para garantir as condições do método dos *vials* com derivatização em SPME. No entanto, no Ensaio 7 já se obtiveram tempos de carga e de amostragem demasiado superiores ao esperado. Portanto, decidiu-se estudar outras condições de ensaio que pudessem diminuir os tempos de carga e amostragem.

Como a reação que ocorre durante a amostragem, Equação 3.1, é uma reação química, mesmo com o aumento da concentração o tempo de amostragem não vai diminuir. Já a reação que ocorre durante a carga, Equação 3.2, é uma reação física, logo o aumento da concentração de agente de derivatização vai diminuir o tempo de carga.

4.1.6 Influência da concentração de PFBHA no tempo de carga

O passo seguinte consistiu no estudo da influência das concentrações de agente de derivatização e de formaldeído. Portanto, aumentou-se a concentração de PFBHA de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e testaram-se novos tempos de carga e amostragem, aumentados ao longo dos ensaios, sendo os resultados expressos no gráfico da Figura 6.

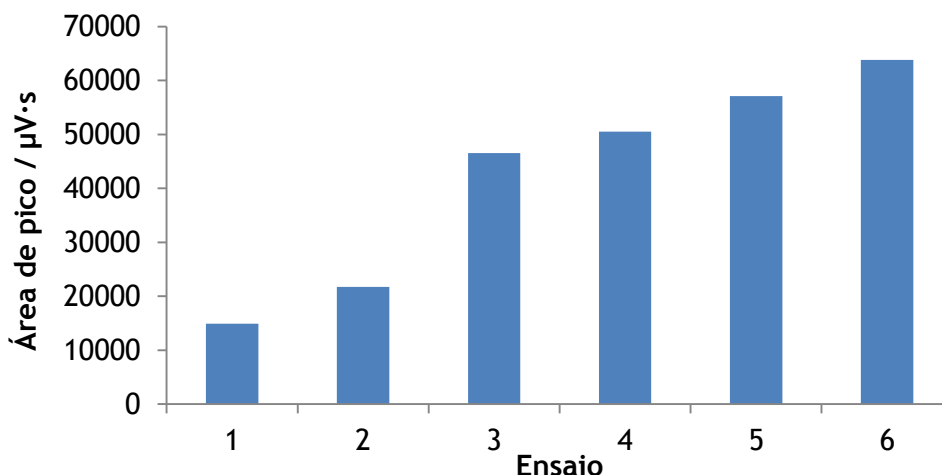


Figura 6. Influência da concentração de PFBHA no tempo de carga.

Os resultados mostraram que o aumento da concentração do agente de derivatização implicou um aumento significativo na área de pico de oxima. Assim, concluiu-se que quanto maior a concentração de PFBHA menor será o tempo de carga necessário.

Uma solução possível para diminuir o tempo de carga seria, então, o aumento brusco da concentração de PFBHA. Contudo, como não se pretende um consumo excessivo deste reagente procedeu-se ao estudo de outras condições que pudessem diminuir o tempo de carga.

4.1.7 Influência da temperatura no tempo de carga

Nos ensaios para estudo da influência da temperatura no tempo de carga testaram-se novos tempos para uma concentração de PFBHA de $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, recorrendo a um banho de água a 50°C para a etapa de carga. Mais uma vez os tempos foram aumentados ao longo dos ensaios. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico da Figura 7.

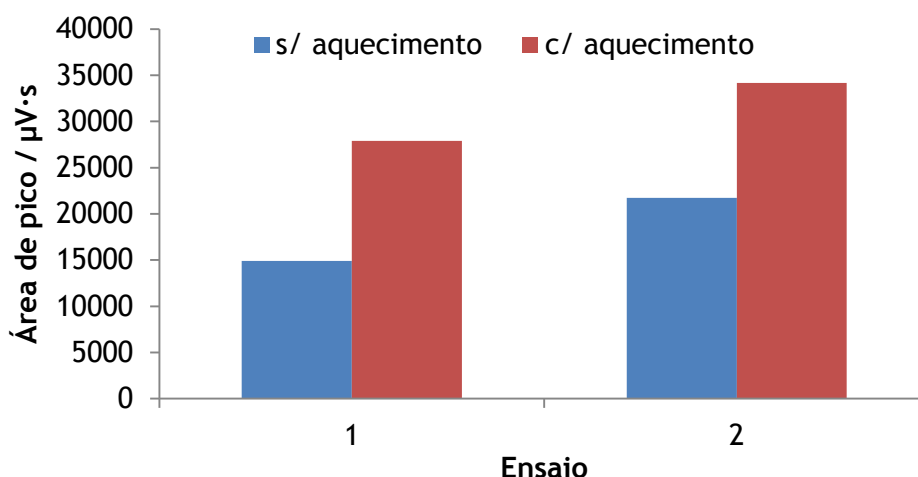


Figura 7. Influência do aquecimento da solução de PFBHA no tempo de carga.

O aquecimento da solução de agente de derivatização revelou-se importante, no sentido em que permitiu concluir que aumenta consideravelmente a velocidade de carga de PFBHA na fibra, que conseqüentemente diminui o tempo desta etapa, para um tempo genérico t_c .

Dado a quantidade de oxima formada nestas condições ter demonstrado uma detecção bastante elevada, decidiu-se então testar a detecção do GC-FID para concentrações de formaldeído mais baixas.

4.1.8 Tempo de amostragem para a completa derivatização de formaldeído

O passo final de estudo do tempo de amostragem consistiu em encontrar o tempo necessário para toda a derivatização de formaldeído para uma concentração de contaminação de C_{CH_2O} , mais baixa que as utilizadas nos ensaios anteriores. Para tal, foi usada uma solução de PFBHA a uma concentração de $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, com um tempo de carga t_c com aquecimento em banho de água a 50°C . O tempo de amostragem foi aumentado ao longo dos ensaios, sendo os resultados apresentados no gráfico da Figura 8.

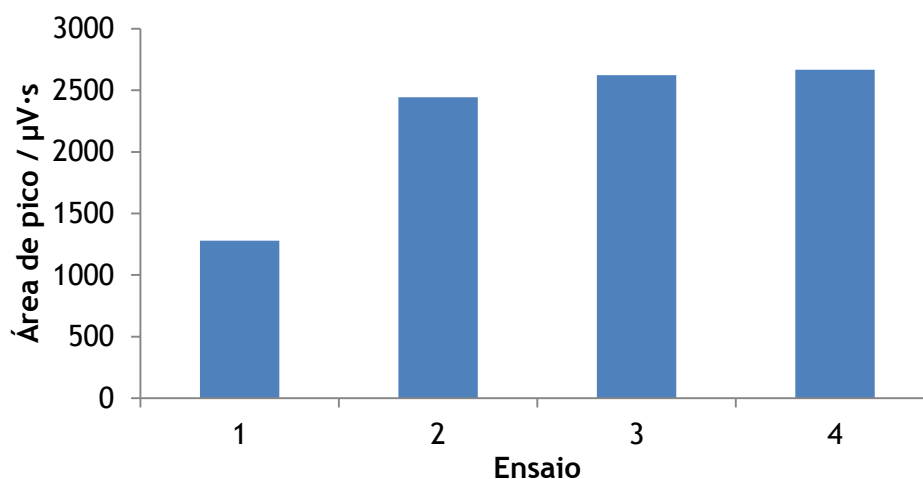


Figura 8. Tempo de amostragem para a completa derivatização.

O aumento do tempo de amostragem entre os ensaios 3 e 4 foi bastante significativo e o facto de a diferença da área de pico de oxima entre eles ser praticamente nula levou a concluir que o tempo genérico t_a , do Ensaio 3, é o tempo necessário para todo o formaldeído no *vial*, C_{CH_2O} , reagir com o agente de derivatização. Assim, foram encontradas todas as condições finais de ensaio necessárias para a implementação do método dos *vials* com derivatização em SPME.

4.1.9 Reprodutibilidade

Uma vez estabelecidas as condições finais, o passo seguinte foi provar a reprodutibilidade do método. Para tal, realizaram-se 4 ensaios repetidos nas condições finais, em que os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Reprodutibilidade do método.

Ensaio	Área de pico ($\mu V \cdot s$)
1	2245,40
2	2230,74
3	2134,24
4	2125,43

A média da área de pico dos resultados obtidos é de 2184 $\mu V \cdot s$, sendo este o valor usado para calcular a conversão nos ensaios realizados posteriormente.

O desvio padrão obtido é de 63 $\mu V \cdot s$. Sendo este um método comparativo que exige alguma técnica por parte do operador relativamente à preparação do ensaio, o desvio padrão apresentado é aceitável, concluindo-se, portanto, que o método implementado é reprodutível.

4.2 Análise do desempenho de captação de formaldeído

Para além das tintas referidas anteriormente, foi também subtida a testes de captação uma tinta comercial com propriedades de captação de formaldeído do ar interior.

A conversão de formaldeído, calculada segundo as áreas de pico, por uma tinta foi analisada com dois tempos de ensaio diferentes: logo depois da vaporização e 1 dia após a vaporização de formaldeído. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Conversão das tintas testadas.

Tinta	Área de pico	Conversão (%)
Resina B	1313 ± 63	39,89 ± 2,88
+ 1 dia após	1565 ± 63	28,34 ± 2,88
Resina C	1408 ± 63	35,53 ± 2,88
+ 1 dia após	1445 ± 63	33,84 ± 2,88
Resina D	1646 ± 63	24,62 ± 2,88
+ 1 dia após	1422 ± 63	34,90 ± 2,88
Aditivo 5% pós adição	1769 ± 63	18,98 ± 2,88
+ 1 dia após	1530 ± 63	29,95 ± 2,88
Comercial	2041 ± 63	6,54 ± 2,88
+ 1 dia após	1958 ± 63	10,34 ± 2,88

O gráfico da Figura 9 permite uma melhor percepção da variação da fração de captação entre as diferentes tintas e as duas condições de ensaio testadas.

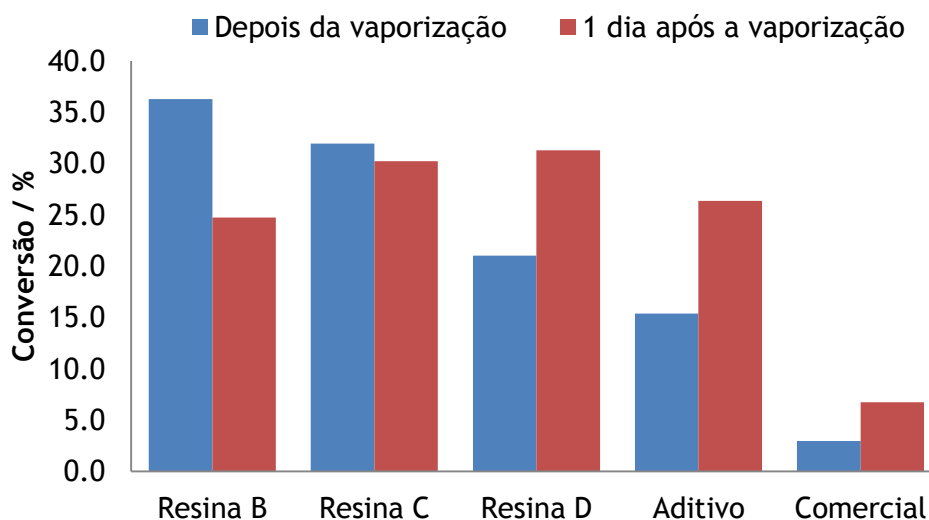


Figura 9. Comparação da conversão das resinas testadas.

Da análise dos resultados obtidos dos ensaios de captação é possível concluir que a tinta que capta mais rapidamente o formaldeído é a tinta com a Resina B. No entanto, ao final de um dia a conversão de formaldeído diminui. Uma vez que o fornecedor da Resina B refere que a reação entre o centro ativo da resina e o formaldeído é irreversível é possível que este ensaio

tenha sido comprometido por erros de preparação, contudo não foi possível a sua repetição em tempo útil de trabalho.

De seguida, a tinta com maior conversão é a tinta com a Resina C, mantendo-se constante um dia após a vaporização. Já a tinta com a Resina D tem uma maior fração de captação ao final de 24 h de ensaio do que imediatamente após a vaporização. O mesmo aconteceu com a tinta com o Aditivo e com a tinta Comercial, porém com frações de captação mais reduzidas. O facto de a fração de captação aumentar ao final de um dia indica a possibilidade de a tinta não ter atingido a saturação durante o tempo de ensaio, sendo necessário prolongar o tempo de ensaio de modo a encontrar a conversão final a que as tintas saturam. Dado não ter sido possível realizar este estudo em tempo útil de trabalho experimental, recomenda-se a sua realização em projetos futuros.

Os ensaios de captação permitiram concluir que a tanto a Resina B como a Resina C são resinas promissoras enquanto captadoras de formaldeído, sendo, no entanto, necessário assegurar o seu comportamento quanto incorporada numa tinta.

4.3 Ensaios de controlo das tintas com as resinas a testar

Os primeiros ensaios de controlo das tintas com as resinas a testar tiveram como finalidade o conhecimento das resinas, ou seja, perceber o seu comportamento nas tintas, em comparação com a tinta com a Resina A - não captadora. Para tal foram realizados ensaios de controlo como o índice de brancura (WI) e de amarelecimento (YI), opacidade seca, brilho a 60° e 85°, resistência à amónia, resistência à água líquida, resistência à fissuração a espessura elevada e resistência ao *Blocking* - pegajosidade. A Tabela 17 apresenta os resultados dos ensaios de controlo.

Tabela 17. Resultados dos ensaios de controlo realizados.

Tinta	WI (%)	YI (%)	Opacidade seca (%)	Brilho 60°	Brilho 85°	Resistência à amónia	Resistência à água líquida	Resistência à fissuração a espessura elevada	Resistência ao Blocking
	ASTM E313		NP 2402	NP EN ISO 2813:2001		NCIN	NCIN	NP 4378	NCIN
Resina A	86,5	1,9	92,1	12,3	22,9	Muito elevada	Muito elevada	S/ fissuração	Razoável
Resina B	84,3	2,3	92,9	10,4	13,9	Razoável	Muito elevada	S/ fissuração	Razoável
Resina C	86,7	1,7	92,9	9,9	14,6	Muito elevada	Muito elevada	S/ fissuração	Boa
Resina D	71,9	6,4	90,7	13,7	29,6	Baixa	Baixa	S/ fissuração	Muito baixa
Aditivo 5% pós adição a A	84,6	1,9	91,3	21,4	47,3	Muito baixa	Baixa	S/ fissuração	Muito elevada
Aditivo 10% pós adição a A	84,6	2,1	90,5	27,2	60,9	Muito baixa	Muito baixa	S/ fissuração	Muito elevada

Da análise dos resultados dos ensaios de controlo realizados foi possível observar que a tinta com a Resina B não apresentou fraqueza enquanto tinta de interiores, exceto uma menor resistência à amónia em relação à tinta com a Resina A - não captadora.

A tinta com a Resina C foi a que melhor se aproximou do comportamento da Resina A - não captadora, não apresentando qualquer entrave enquanto tinta de interiores.

A Resina D apresentou um índice de brancura muito baixo e um índice de amarelecimento muito elevado para tinta de interior. Esta resina apresentou também uma fraca resistência à amónia e à água líquida e revelou uma resistência ao *Blocking* muito baixa.

A adição do Aditivo aumentou significativamente o brilho a 60° e a 85° em relação à tinta com a Resina A - não captadora, levando a crer que funciona como ligante e não apenas como aditivo captador. A tinta com a incorporação do aditivo apresentou uma resistência à amónia e à água líquida muito baixa. No entanto apresentou uma resistência ao *Blocking* muito boa.

Desta primeira triagem concluiu-se que as resinas com melhor comportamento enquanto tinta de interior são a Resina B e a Resina C.

A comparação dos resultados dos ensaios de controlo com os resultados de captação de formaldeído permitiu concluir que a resina mais promissora enquanto captadora numa tinta de interior é a Resina C.

5 Conclusões

O desenvolvimento de revestimentos com capacidade de captar formaldeído presente no ar interior exigiu a implementação de um método analítico fiável. A norma ISO 16000-23:2009 descreve um método de caracterização de revestimentos relativamente à sua capacidade de captação de formaldeído. Após o dimensionamento, projeto e orçamento do sistema de quantificação que implementa a norma, conclui-se que o método não era o mais adequado para responder aos objetivos da empresa. Desta forma foi necessário desenvolver um método alternativo.

A implementação do método dos *vials* com derivatização em SPME consistiu na análise da influência de vários parâmetros, como o tempo e temperatura de vaporização de formaldeído, do tempo e temperatura de carga de PFBHA na fibra, da concentração de formaldeído e agente de derivatização e do tempo de amostragem. A análise dos resultados permitiu encontrar as condições ótimas de operação.

O método dos *vials* com derivatização em SPME é um método reprodutível, com um desvio padrão aceitável, de 63 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ correspondente a um erro relativo inferior a 6 %. Este é um método comparativo que exige alguma perícia do operador durante a preparação do ensaio.

Os ensaios de captação permitiram concluir que a Resina C era a mais promissora, tendo ainda um bom comportamento em tinta de interiores.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo deste trabalho foi a implementação de um método de análise de quantificação de captação de formaldeído, sendo cumprido com sucesso, com a implementação do método dos *vials* com derivatização em SPME.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Tanto o método da câmara-teste como o método dos *vials* com derivatização em SPME foram sujeitos a orçamentos, implicando seleção e pesquisa de materiais e vários contactos com diversos fornecedores, no entanto optou-se por não revelar qualquer custo associado a ambos.

Iniciou-se, também, o estudo de um método de análise de quantificação do desempenho de uma tinta para a captação de acetaldeído. Contudo, devido a problemas relativos à aquisição dos reagentes necessários em tempo útil, foi necessário adiar a sua implementação para projetos futuros.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação para a devida implementação do método dos *vials* com derivatização em SPME foi o tempo útil de trabalho. Apenas 30% do tempo total de projeto se direccionou para tal, sendo atrasado por algumas complicações como a avaria de equipamentos e a demora na entrega de reagentes.

Sendo a melhoria da qualidade do ar interior um projeto de investigação contínua na CIN, o trabalho que se segue é a implementação de um método de análise de quantificação do desempenho de uma tinta para a captação de outros aldeídos; posteriormente, o desenvolvimento de uma tinta de interior a partir das resinas mais promissoras, com o respetivo estudo das características da tinta que possam afetar o seu desempenho enquanto tinta captadora.

6.4 Apreciação final

A presente tese de mestrado foi uma mais-valia para a CIN, na medida em que o estudo realizado permite a rápida seleção de resinas a incorporar na formulação de uma tinta de interior, acreditando na possibilidade da sua implementação no mercado num futuro próximo.

Referências

- [1] Danzon, M. A., *WHO Regional Director for Europe* em “*Air Quality Guidelines for Europe*”, WHO Regional Office for Europe, 2nd ed., Copenhagen, 2000.
- [2] WHO, “*Air Quality Guidelines for Europe*”, WHO Regional Office for Europe, 2nd ed., Copenhagen, 2000.
- [3] EPA - United States Environmental Protection Agency, “*Human Exposure Modeling - General*”. Disponível Online em <<http://www.epa.gov/fera/human-exposure-modeling-general>>, acessado a 10 de dezembro de 2015.
- [4] National Cancer Institute, “*Formaldehyde and Cancer Risk*”, Disponível Online em <<http://www.cancer.gov/about-cancer/causes-prevention/risk/substances/formaldehyde/formaldehyde-fact-sheet>>, acessado a 20 de Outubro de 2015.
- [5] ISO 4618, “*Paints and varnishes - Terms and definitions*”, Switzerland, 2014.
- [6] CIN Website, “*Perfil de um líder ibérico*”, Disponível Online em: <<http://www.cin.pt/portal/portal/user/anon/page/contactos.psml?categoryOID=17818080808280GC&contentid=9C81808080CO&nl=pt>>, acessado a 29 de Setembro de 2015.
- [7] Agência Portuguesa do Ambiente, “*Qualidade do Ar em Espaços Interiores - Um Guia Técnico*”, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Amadora, 2009.
- [8] WHO, “*Chapter 5.8 - Formaldehyde*”, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2001.
- [9] IARC MONOGRAPHS -100F, “*Formaldehyde*”, 2006.
- [10] NIOSH, “*Occupational Safety and Health Guideline for Formaldehyde - Potential Human Carcinogen*”, U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, 1998.
- [11] Pereira, M. F., “*Revestimentos para reduzir o teor de formaldeído no ar interior*”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2014.
- [12] “*Estrutura molecular do formaldeído*”. Disponível Online em <<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/57/Formaldehyde2D.svg/120px-Formaldehyde-2D.svg.png>>, acessado a 29 de Setembro de 2015.
- [13] WHO, “*WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants*”, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2010.

- [14] Araújo, S. M., “*Revestimentos para Reduzir os Odores no Ambiente*”, Tese de Mestrado em Engenharia Biológica, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, 2014.
- [15] JC/T 1074-2008, “*Purificatory Performance of Coating with Air Purification*”, The Building Material Industry Standard of the people’s Republic of China, Chinese Standard, 2008.
- [16] ISO 16000-23, “*Part 23: Performance test for evaluating the reduction of formaldehyde concentrations by sorptive building materials*”, Geneva, 2009.
- [17] ISO 16000-3, “*Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air - Active sampling method*”, Geneva, 2011.
- [18] JIS A 1460, “*Building boards - Determination of formaldehyde emission - Desiccator method*”, Tokyo, Japanese Industrial Standard, 2001.
- [19] Chen, D., Qu, Z., Sun, Y., & Wang, Y., “*Adsorption-desorption behavior of gaseous formaldehyde on different porous Al₂O₃ materials*”. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 441, pp. 433-440, 2014.
- [20] Costa, N. J. A., “*Adhesive systems for low formaldehyde emission wood-based panels*”, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2013.
- [21] SCOEL/REC/125 Formaldehyde - draft for public consultation, 2015.
- [22] Canuto, K. M., Garruti, D. S., Magalhães, H. R., “*Microextração em Fase Sólida: Método Analítico Prático para Extração de Compostos Voláteis de Frutas*”, Disponível Online em <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/900859/1/COT11003.pdf>>, acessado a 8 de Dezembro de 2015.
- [23] Amann, N., “*Fast and Reliable Environmental Analysis of Aldehyde and Ketone Air Pollutants*”, Sigma-Aldrich, AnalytiX Volume 7 Article 2, 2011.
- [24] Koziel, J. A., Noah, F., Pawliszyn, J., “*Field Sampling and Determination of Formaldehyde in Indoor Air with Solid-Phase Microextraction and On-Fiber Derivatization*”, Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2001.
- [25] Martos, P. A., Pawliszyn, J., “*Sampling and Determination of Formaldehyde Using Solid-Phase Microextraction with On-Fiber Derivatization*”, Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 1998.
- [26] Documentação CIN, “*Metodologia de Formulação de Tintas*”, Maia, Portugal, 2013.
- [27] Nogueira, J. L., “*Noções básicas de tintas e vernizes*”, Volume 1, Associação Rede de Competências em Polímeros, 2005.
- [28] Documentação CIN, NP 2402, Opacidade Seca.

- [29] Documentação CIN, NP 4378, Resistência à fissuração de uma tinta para espessuras elevadas.
- [30] Documentação CIN, NIE - Normas de Inspeção e Ensaio, “*Resistência de uma película de tinta à amónia*”, 2008.
- [31] Documentação CIN, NIE - Normas de Inspeção e Ensaio, “*Avaliação da resistência à pegajosidade de uma película de tinta (Blocking)*”, 2009.
- [32] Documentação CIN, “*Technical Data Sheet - Resina C*”, 2013.
- [33] Documentação CIN, “*Technical Data Sheet - Resina D*”, 2014.
- [34] Documentação CIN, “*Ficha Técnica - Resina A*”, 2013.
- [35] Documentação CIN, “*Ficha Técnica - Aditivo*”.
- [36] Documentação CIN, “*Technical Data Sheet - Resina B*”, 2014.

Anexo 1 Cálculos do dimensionamento da câmara-teste

Os cálculos para o dimensionamento da câmara-teste foram realizados recorrendo ao Microsoft Excel. Todos os dados dos reagentes utilizados estão enunciados na Tabela 18.

Tabela 18. Propriedades da solução de formaldeído, acetaldeído e da água.

Densidade da solução de formaldeído a 37%	1,09 g·mL ⁻¹ a 25 °C
Densidade da água	1,00 g·mL ⁻¹
Densidade da solução de acetaldeído	0,998 g·mL ⁻¹ a 25 °C
Massa molecular do formaldeído	30,03 g·mol ⁻¹
Massa molecular da água	18,02 g·mol ⁻¹
Massa molecular de ar	28,85 g·mol ⁻¹
Massa molecular de acetaldeído	44,05 g·mol ⁻¹
Pressão de vapor da solução de formaldeído a 37%	67 mm Hg a 20°C
	2,337 kPa a 20°C
Pressão de vapor da água	3,166 kPa a 25°C
Pressão de vapor do acetaldeído	750 mm Hg a 20°C

A pressão de vapor da água, P_a^{vap} , a 23 °C foi calculada por interpolação entre o seu valor a 20 °C e a 25 °C, Equação 1.

$$\frac{(3,166 - 2,337)}{(25 - 20)} = \frac{(3,166 - P_{vap}(20^\circ\text{C}))}{(25 - 23)} \Rightarrow P_a^{vap}(20^\circ\text{C}) = 2,834 \text{ kPa} = 0,028 \text{ atm} \quad (1)$$

A pressão de vapor do formaldeído, P_f^{vap} , na solução de formaldeído foi determinada pela Equação 2.

$$P_T^{vap} = P_a^{vap} + P_f^{vap} \Rightarrow P_f^{vap} = 0,060 \text{ atm} \quad (2)$$

1.1 Dimensionamento da câmara-teste

A norma ISO 16000-23:2009 refere um volume da câmara-teste de 400 L, com um fator de carga de 0,38 m²·m⁻³ e uma taxa de renovação de ar de 0,50 h⁻¹, ou seja, por hora é renovado metade do ar interior da câmara-teste (200 L). O caudal de ar segundo a norma, Q_{norma} , foi calculado a partir da taxa de renovação de ar, Equação 3.

$$Q_{norma} = \frac{200}{60} = 3,33 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \quad (3)$$

Com o caudal calculado pela Equação 3 e o volume da câmara-teste segundo a norma ISO 16000-23:2009, V_{norma} calculou-se o tempo de residência, τ , Equação 4.

$$\tau = \frac{V_{norma}}{Q} = \frac{400}{3,33} = 120,1 \text{ min} \quad (4)$$

O caudal da câmara-teste projetada, Q , foi calculado mantendo o tempo de residência da norma, τ , Equação 5.

$$Q = \frac{V_{câmara-teste}}{\tau} = \frac{125}{120} = 1,04 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \quad (5)$$

Em que, $V_{câmara-teste}$ é o volume da câmara-teste calculado de acordo com o espaço disponível para montagem, Equação 6.

$$V_{câmara-teste} = c \cdot l \cdot h = 0,4 \cdot 0,48 \cdot 0,65 = 0,125 \text{ m}^3 \quad (6)$$

Sendo, c é o comprimento (m), l é a largura (m) e h é a altura (m) interior da câmara-teste.

Outra condição mantida, segundo a norma ISO 16000-23:2009, foi o fator de carga de $0,38 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Com este valor calculou-se a nova área de espécime de ensaio, $A_{espécime}$, Equação 7.

$$\text{Fator de carga} = \frac{A_{espécime}}{V_{câmara-teste}} \Rightarrow A_{espécime} = 0,047 \text{ m}^2 \quad (7)$$

1.2 Cálculos do dimensionamento do borbulhador de água

O borbulhador de água teve como finalidade a regulação da humidade relativa no sistema, 50 % segundo a norma ISO 16000-23:2009.

O caudal de ar de entrada no borbulhador de água foi calculado pela Equação 8.

$$Q_a = \frac{Q_T}{2} = 0,519 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \quad (8)$$

Em que Q_T , em $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, é o caudal de ar total fornecido ao sistema.

O dimensionamento teve como base um processo de tentativas, em que se concluiu que o volume de água necessário (V_a) era de 1,50 L. A massa de água equivalente a este volume foi calculada de acordo com a Equação 9.

$$\rho_a = \frac{m_a}{V_a} \Rightarrow m_a = 1000 \cdot 1,5 = 1500 \text{ g} \quad (9)$$

Em que ρ_a é a massa volúmica da água, em $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Admitindo que a fração molar de água na fase líquida, x_a , é 1 e que a pressão total no borbulhador de água, $P_{T,a}$, é de 1 atm, calculou-se a fração molar de água na fase gasosa, y_a , Equação 10, recorrendo à Lei de Raoult.

$$y_a \cdot P_{T,a} = x_a \cdot P_a^{vap} \Rightarrow y_a = 0,028 \quad (10)$$

Em que P_a^{vap} é a pressão de vaporização da água, calculada pelas Equações 1 e 2 do presente Anexo.

Admitindo um comportamento de gás ideal, calculou-se o número de moles totais na fase gasosa, $n_{T,a}$, através da Equação 11.

$$n_{T,a} = \frac{V_a}{22,4} \Rightarrow n_{T,a} = 0,023 \text{ mol} \quad (11)$$

Através da Equação 12, calculou-se o número de moles de água na fase gasosa, n_a .

$$n_a = n_{T,a} \cdot y_a \Rightarrow n_a = 6,49 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (12)$$

A massa de água arrastada pela corrente de ar por minuto, $m_{a,arrastada}$, foi calculada pela Equação 13.

$$n_a = \frac{m_{a,arrastada}}{M_a} \Rightarrow m_{a,arrastada} = 0,012 \text{ g} \quad (13)$$

Recorrendo à Equação 14 calculou-se o tempo de esgotamento de água, $t_{esg,a}$.

$$t_{esg,a} = \frac{m_a}{m_{a,arrastada}} \Rightarrow t_{esg,a} = 89 \text{ dias} \quad (14)$$

Para os cálculos realizados teve-se em conta que o borbulhador deveria ter autossuficiência durante todo o tempo de ensaio, ou seja, no mínimo 30 dias. A margem de funcionamento de 89 dias garante que, mesmo que seja necessário operar a um caudal mais elevado, a água no borbulhador é suficiente para o tempo de ensaio.

O volume do borbulhador de água necessário, $V_{borbulhador,a}$, foi calculado de acordo com a Equação 15.

$$V_{borbulhador,a} = V_a \cdot \left(1 + \frac{1}{3}\right) = 1,5 \cdot \left(1 + \frac{1}{3}\right) = 2 \text{ dm}^3 \quad (15)$$

Admitindo um diâmetro interno do borbulhador de água, $d_{i,a}$, de 7,5 cm e uma altura, $h_{i,a}$, de 50 cm, calculou-se o volume real do borbulhador de água, $V_{real,borbulhador,a}$, Equação 16.

$$V_{real,borbulhador,a} = \pi \cdot \left(\frac{d_{i,a}}{2}\right)^2 \cdot h_{i,a} = \pi \cdot \left(\frac{0,075}{2}\right)^2 \cdot 0,50 = 2,21 \text{ dm}^3 \quad (16)$$

1.3 Cálculos do dimensionamento do borbulhador de solução de formaldeído

O borbulhador com solução de formaldeído teve como função a constante contaminação da câmara-teste com formaldeído à concentração exigida pela norma ISO 16000-23:2009, ou seja, $0,10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. O dimensionamento teve como base um processo de tentativas.

O caudal de ar de entrada no borbulhador de solução de formaldeído capaz de garantir a concentração pretendida foi calculado por um processo de tentativas. Por motivos de confidencialidade optou-se por não revelar os valores dos cálculos intermédios para o dimensionamento do borbulhador de solução de formaldeído, explicando apenas os passos seguidos. Durante o referido processo de tentativas, calculou-se o volume de solução de formaldeído necessário no borbulhador, V_f .

Sendo a fração mássica de formaldeído na fase líquida x_f , a fração mássica de água na fase líquida, $x_{a,f}$, é de $1 - x_f$. Com a densidade da solução de formaldeído, ρ_{sol} , calculou-se a massa total de solução, $m_{T,sol}$, no borbulhador, Equação 17.

$$\rho_{sol} = \frac{m_{T,sol}}{V_{sol}} \rightarrow m_{T,sol} \quad (17)$$

Com a fração mássica dos dois componentes e com a massa total de solução, calculou-se a massa de formaldeído, m_f , e de água, $m_{a,f}$, na fase líquida, Equações 18 e 19.

$$m_f = m_{T,sol} \cdot x_f \quad (18)$$

$$m_{a,f} = m_{T,sol} \cdot x_{a,f} \quad (19)$$

Assim, foi possível calcular o número de moles de formaldeído, n_f , e de água, $n_{a,f}$, na fase líquida, Equações 20 e 21, e posteriormente o número total de moles na fase líquida, $n_{T,f}$, Equação 22.

$$n_f = \frac{m_f}{M_f} \quad (20)$$

$$n_{a,f} = \frac{m_{a,f}}{M_{a,f}} \quad (21)$$

$$n_{T,f} = n_f + n_{a,f} \quad (22)$$

A fração molar de formaldeído na fase líquida, x_f , e a fração molar de água na fase líquida, $x_{a,f}$, foram calculadas pelas Equações 23 e 24, respetivamente.

$$x_f = \frac{n_f}{n_{T,f}} \quad (23)$$

$$x_{a,f} = \frac{n_{a,f}}{n_{T,f}} \quad (24)$$

Admitindo que a pressão total no borbulhador de solução de formaldeído, $P_{T,f}$, é de 1 atm, calculou-se a fração molar de formaldeído, y_f , e de água, $y_{a,f}$, na fase gasosa, recorrendo à Lei de Raoult, Equações 25 e 26.

$$y_f \cdot P_{T,f} = x_f \cdot P_f^{vap} \rightarrow y_f \quad (25)$$

$$y_{a,f} \cdot P_{T,f} = x_{a,f} \cdot P_a^{vap} \rightarrow y_{a,f} \quad (26)$$

Em que, P_a^{vap} é a pressão de vaporização da água e P_f^{vap} a pressão de vaporização do formaldeído, apresentada na Tabela 18.

Como no cálculo do dimensionamento do borbulhador de água, admitiu-se um comportamento de gás ideal e calculou-se o número de moles totais na fase gasosa, $n_{T,f,g}$, da Equação 27.

$$n_{T,f,g} = \frac{V_f}{22,4} \rightarrow n_{T,f,g} \quad (27)$$

O número de moles de formaldeído, $n_{f,g}$, e de água, $n_{a,f,g}$, na fase gasosa, foi calculado recorrendo às Equações 28 e 29, respetivamente.

$$n_{f,g} = n_{T,f,g} \cdot y_f \rightarrow n_{f,g} \quad (28)$$

$$n_{a,f,g} = n_{T,f,g} \cdot y_a \rightarrow n_{a,f,g} \quad (29)$$

Assim, tornou-se possível calcular a massa total de solução arrastada, $m_{T,arrastada}$, por minuto, Equação 32, por simples soma da massa de formaldeído arrastada, $m_{f,arrastada}$, e da massa de água arrastada, $m_{a,f,arrastada}$, por minuto, Equações 30 e 31.

$$n_{f,g} = \frac{m_{f,arrastada}}{M_f} \rightarrow m_{f,arrastada} \quad (30)$$

$$n_{a,f,g} = \frac{m_{a,f,arrastada}}{M_{a,f}} \rightarrow m_{a,f,arrastada} \quad (31)$$

$$m_{T,arrastada} = m_{a,f,arrastada} + m_{f,arrastada} \quad (32)$$

Por fim, foi possível calcular o tempo necessário para o esgotamento da solução de formaldeído, $t_{esg,sol}$, Equação 33.

$$t_{esg,sol} = \frac{m_{T,sol}}{m_{T,arrastada}} \rightarrow t_{esg,sol} \quad (33)$$

Mais uma vez, teve-se em conta que o borbulhador deveria ter autossuficiência durante no mínimo 30 dias, o que não foi um problema a ter em conta para o dimensionamento do borbulhador de solução de formaldeído, dado que, mesmo que seja necessário operar a um caudal mais elevado, a solução no borbulhador é suficiente para o tempo de ensaio.

O principal entrave ao dimensionamento do borbulhador com solução de formaldeído foi o facto de ser necessária uma concentração muito baixa, levando a que fosse necessário optar por um controlador de caudal específico para caudais baixos. O fornecedor de solução de formaldeído garantiu que esta era estável durante 6 meses, mesmo que diluída. No entanto, dado o formaldeído ser mais volátil do que a água a sua concentração iria diminuindo com o tempo, sendo por isso aconselhável renovar a solução de formaldeído no borbulhador no final de cada ensaio.

O volume do borbulhador de solução de formaldeído necessário, $V_{borbulhador,f}$, foi calculado de acordo com a Equação 34.

$$V_{borbulhador,f} = V_f \cdot \left(1 + \frac{1}{3}\right) \quad (34)$$

Admitindo um diâmetro interno do borbulhador de solução de formaldeído, $d_{i,f}$, e uma altura, $h_{i,f}$, calculou-se o volume real do borbulhador de solução de formaldeído, $V_{real,borbulhador,f}$, Equação 35.

$$V_{real,borbulhador,f} = \pi \cdot \left(\frac{d_{i,f}}{2}\right)^2 \cdot h_{i,f} \quad (35)$$

1.4 Cálculos do dimensionamento do borbulhador de solução de acetaldeído

A análise do desempenho de uma tinta quanto à captação de acetaldeído foi um trabalho complementar ao projeto de revestimentos para melhoria da qualidade do ar interior. O acetaldeído não foi o composto principal em estudo no entanto foi necessário garantir que era possível adaptar as condições de funcionamento do borbulhador de formaldeído para o ensaio com acetaldeído. Para tal, seguiu-se o mesmo raciocínio de cálculo que no dimensionamento do borbulhador de formaldeído.

Assim como a solução de formaldeído, a solução de acetaldeído teve como função a constante contaminação da câmara-teste com acetaldeído à concentração exigida pela norma ISO 16000-23:2009, ou seja, segundo a diretriz da WHO. No entanto a WHO não estabelece qualquer valor limite como referência, apenas indicando que a exposição deve ser limitada à menor concentração possível. Posto isto, foi tida em conta a concentração segundo o projeto INDEX, de $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, para os cálculos do dimensionamento.

O caudal de ar de entrada no borbulhador com solução de acetaldeído, capaz de garantir a concentração pretendida foi calculado por um processo de tentativas. Por motivos de confidencialidade optou-se por não revelar o caudal final do borbulhador com solução de acetaldeído. Admitiu-se o mesmo volume de solução de acetaldeído, V_{ac} , em relação ao volume de solução de formaldeído.

Sendo a fração mássica de acetaldeído na fase líquido de x_{ac} , a fração mássica de água na fase líquida, $x_{a,ac}$, é de $1 - x_{ac}$. Com a densidade da solução de acetaldeído, ρ_{sol} , calculou-se a massa total de solução, $m_{T,sol}$, no borbulhador, Equação 36.

$$\rho_{sol} = \frac{m_{T,sol}}{V_{sol}} \rightarrow m_{T,sol} \quad (36)$$

A massa de acetaldeído, m_{ac} , e de água, $m_{a,ac}$, na fase líquida foi calculada de acordo com as Equações 37 e 38.

$$m_{ac} = m_{T,sol} \cdot x_{ac} \quad (37)$$

$$m_{a,ac} = m_{T,sol} \cdot x_{a,ac} \quad (38)$$

O número de moles de acetaldeído, n_{ac} , e de água, $n_{a,ac}$, na fase líquida, foi calculado pelas Equações 39 e 40, e o número total de moles na fase líquida, $n_{T,ac}$ pela Equação 41.

$$n_{ac} = \frac{m_{ac}}{M_{ac}} \quad (39)$$

$$n_{a,ac} = \frac{m_{a,ac}}{M_{a,ac}} \quad (40)$$

$$n_{T,ac} = n_{ac} + n_{a,ac} \quad (41)$$

A fração molar de acetaldeído na fase líquida, x_{ac} , e a fração molar de água na fase líquida, $x_{a,ac}$, foram calculadas pelas Equações 42 e 43, respetivamente.

$$x_{ac} = \frac{n_{ac}}{n_{T,ac}} \quad (42)$$

$$x_{a,ac} = \frac{n_{a,ac}}{n_{T,ac}} \quad (43)$$

A fração molar de acetaldeído, y_{ac} , e de água, $y_{a,ac}$, na fase gasosa, foi calculada recorrendo à Lei de Raoult, Equações 44 e 45.

$$y_{ac} \cdot P_{T,f} = x_{ac} \cdot P_{ac}^{vap} \rightarrow y_{ac} \quad (44)$$

$$y_{a,ac} \cdot P_{T,f} = x_{a,ac} \cdot P_{a,ac}^{vap} \rightarrow y_{a,ac} \quad (45)$$

Em que, P_{ac}^{vap} é a pressão de vaporização do acetaldeído, apresentada na Tabela 18, e $P_{a,ac}^{vap}$ a pressão de vaporização da água.

O número de moles totais na fase gasosa, $n_{T,ac,g}$, foi calculado admitindo um comportamento de gás ideal, Equação 46.

$$n_{T,ac,g} = \frac{V_{ac}}{22,4} \rightarrow n_{T,ac,g} \quad (46)$$

O número de moles de acetaldeído, $n_{ac,g}$, e de água, $n_{a,ac,g}$, na fase gasosa, foi calculado recorrendo às Equações 47 e 48, respetivamente.

$$n_{ac,g} = n_{T,ac,g} \cdot y_{ac} \rightarrow n_{ac,g} \quad (47)$$

$$n_{a,ac} = n_{T,ac,g} \cdot y_{a,ac} \rightarrow n_{a,ac} \quad (48)$$

A massa de acetaldeído arrastada, $m_{ac,arrastada}$, e da massa de água arrastada, $m_{a,ac,arrastada}$, por minuto foi calculada pelas Equações 49 e 50.

$$n_{ac,g} = \frac{m_{ac,arrastada}}{M_{ac}} \rightarrow m_{ac,arrastada} \quad (49)$$

$$n_{a,ac} = \frac{m_{a,ac,arrastada}}{M_{a,ac}} \rightarrow m_{a,ac,arrastada} \quad (50)$$

A massa total de solução arrastada, $m_{T,arrastada}$, por minuto foi calculada pela Equação 51.

$$m_{T,ac,arrastada} = m_{ac,arrastada} + m_{a,ac,arrastada} \quad (51)$$

O tempo necessário para o esgotamento da solução de acetaldeído, $t_{esg,sol}$, foi calculado pela Equação 52.

$$t_{esg,sol} = \frac{m_{T,ac,sol}}{m_{T,ac,arrastada}} \Rightarrow t_{esg,sol} \quad (52)$$

A autossuficiência de 30 dias não foi um problema a ter em conta para a solução de acetaldeído no borbulhador dimensionado para a solução de formaldeído, dado que, mesmo que fosse necessário operar a um caudal mais elevado, a solução no borbulhador era suficiente para o tempo de ensaio.

Anexo 2 Cálculos do método dos *vials* com derivatização em SPME

No presente anexo são apresentados os cálculos realizados durante o projeto relativos ao método dos *vials* com derivatização em SPME.

Os dados dos reagentes utilizados são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Dados dos reagentes do método dos *vials* com derivatização em SPME.

Densidade da solução de formaldeído	815,3 g·L ⁻¹
Volume do <i>vial</i> de ensaio	22 mL
Massa molecular formaldeído (CH ₂ O)	30,03 g·mol ⁻¹
Massa molecular PFBHA (C ₇ H ₄ F ₅ NO·HCl)	249,57 g·mol ⁻¹
Massa molecular oxima (C ₈ H ₄ F ₅ NO)	225,12 g·mol ⁻¹

2.1 Cálculo da concentração de PFBHA para derivatização

Para a carga do agente de derivatização na fibra, em *headspace*, usou-se um volume de solução de 2 mL num *vial* de 22 mL, sendo a concentração calculada de acordo com a Equação 56.

$$C_{PFBHA} = \frac{m_{PFBHA}}{V} = 13,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \quad (56)$$

Em que massa de PFBHA necessária para reagir com o formaldeído injetado no *vial* de ensaio foi calculada de acordo com as Equações 57 e 58. Tendo em conta que a estequiometria entre o formaldeído e agente de derivatização, para a formação de oxima, é de 1:1, Equação 3.2, logo $n_{PFBHA \cdot HCl} = n_{HCHO}$.

$$n_{PFBHA} = n_{HCHO} = \frac{m_{HCHO}}{M_{HCHO}} = \frac{3,30 \cdot 10^{-6}}{30,03} = 1,10 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \quad (57)$$

$$m_{PFBHA} = n_{PFBHA} \cdot M_{PFBHA \cdot HCl} = 2,74 \cdot 10^{-5} \text{ g} \quad (58)$$

2.2 Cálculo do tempo de amostragem

A massa de oxima formada durante a amostragem foi calculada de acordo com a Equação 59.

$$m_{Oxima} = n_{HCHO} \cdot M_{C_8H_4F_5NO} = 2,47 \cdot 10^{-5} \text{ g} \quad (59)$$

Segundo Martos *et al.* (1998), a velocidade de formação de oxima é dada pela Equação 3.3, em que K^* assume um valor de 0,0030 ng·ppbv⁻¹·s⁻¹ a 25 °C. A velocidade de formação de

oxima, tendo em conta a concentração de formaldeído no *vial* de ensaio foi calculada de acordo com a Equação 60.

$$v = C_{HCHO} \cdot k^* = 0,36 \mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \quad (60)$$

De acordo com a velocidade de formação de oxima calculada, o tempo de amostragem, para uma contaminação com uma concentração de formaldeído de $0,15 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, é de 1 minuto e 9 segundos, no entanto o tempo de amostragem utilizado foi de 1 minuto e 30 segundos, de modo a garantir que todo o formaldeído reagiu com o PFBHA.

2.3 Cálculo da conversão

A conversão de formaldeído por uma tinta foi calculada, de acordo com a Equação 61, tendo em conta as áreas de pico de oxima obtidas.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{A_{p, \text{inicial}} - A_{p, \text{final}}}{A_{p, \text{inicial}}} \cdot 100 \quad (61)$$

Sendo $A_{p, \text{inicial}}$ a área de pico de oxima inicial e $A_{p, \text{final}}$ a área de pico final em $\mu\text{V} \cdot \text{s}$.